АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

57075—60608

*

№ 18 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 57075—60608 **№ 18** **25 сентября 1956 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

57075. **Естественно-научное и философское значение периодической системы Менделеева. Иониди П. П.,** Тр. Моск. автомоб.-дор. ин-та, 1956, вып. 18, 11—34

57076. **По поводу критической статьи В. Я. Курбатова «За историю химии как науку». Быков Г. В.,** Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 3, 137—139

Статью В. Я. Курбатова см. РЖХим, 1955, 30898.

57077. **Химия в древнем Китае. Фигуровский Н. А.** (Chemia w starożytnych Chinach. Figurowski Mikołaj), Problemy, 1956, **12**, № 5, 321—325 (польск.)

57078. **Развитие фотографии. I. От первых наблюдений до дагерротипии. II. Первые негативно-позитивные процессы. III. От желатиновой пластинки до микрофильма. Хамаль** (Die Entwicklung der Photographie. I. Von den frühesten Anfängen bis zur Daguerreotypie. II. Die ersten Negativ - Positiv - Verfahren. III. Von der Gelatineplatte zum Kleinbildfilm. Hamal Heinrich), Chem. Labor und Betrieb, 1954, **5**, № 10, 509—516; № 11, 574—580; № 12, 648—656 (нем.)

57079. **К вопросу об истории стекольной промышленности в Польше. Хойнацкая** (W sprawie historii przemysłu szklarskiego w Polsce. Chojnacka Halina), Szkło i ceram., 1955, **6**, № 11, 255—259 (польск.)

Сведения о развитии стеклоделия в Польше, начиная с XIV в. Обзор ведущихся в Польше работ по истории стекольного произ-ва. И. Б.

57080. **Из истории венгерской стекольной промышленности. Шагхейи** (A magyar üvegipar múltjából. Sághelyi Lajos), Építőanyag, 1955, **7**, № 9, 350—357 (венг.)

Краткий обзор развития стекольного произ-ва в XVIII—XIX в. О стеклоделии в Венгрии в XIV—XVII в. см. РЖХим, 1956, 26335. П. Д.

57081. **Об исследованиях по истории техники пищевой промышленности в Польше. Гаттовский** (W sprawie badań nad historią techniki przemysłu spożywczego. Hattowski J.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 10, 361—367 (польск.; рез. русс., англ.)

Приведены материалы по разделам: 1) развитие исследований до 1938 г. и в послевоенный период; 2) пищевая пром-сть — старая отрасль техники; 3) развитие технич. литературы до средины XIX в.; 4) технич. журналы в XIX в. Особенно подробно рассматриваются сахарная, пивоваренная и винокуренная пром-сть. А. Е.

57082. **Очерки по истории производства лаков и красок. III, IV, V, VI. Влигер** (Historische verfschetsen. III, IV, V, VI. Vlieger I. H. de), Verfkroniek, 1953, **26**, № 9, 255—257; № 10, 287—290; № 11, 316—318; № 12, 340—345 (голл.; рез. англ.)

Общий очерк развития химии и произ-ва лаков и красок в XIX в., в частности в Голландии. Библ. 118 назв. Части I и II см. РЖХим, 1954, 28105, 28106. Д. Т.

57083. **Первенец гидролизной промышленности. Воропаев И. С.** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 1, 3—4

К 20-летию Ленинградского гидролизного з-да. Д. Т.

57084. **Сульфитно-спиртовый завод Сясьского ЦБК за 20 лет. Ивановский Н. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 1, 5

57085. **Двадцатилетие Камского целлюлозно-бумажного комбината. Завельский Г. С.,** Бум. пром-сть, 1956, № 2, 3—5

57086. **Георг Агрикола. Мерц** (Georg Agricola 1494—1555. Zum vierhundertsten Jahre nach seinem Tode. Merz Heinrich), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 24, 509—511 (нем.)

57087. **Георг Агрикола. Клемм** (Georgius Agricola — der Humanist, Naturforscher und Bergbaukundige. Klemm Fridrich), VDI Nachr., 1955, **9**, № 26, 12 (нем.)

57088. **Д. И. Менделеев — создатель научных основ современной спиртометрии. Иванов С. З.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, **12**, 195—207

57089. **А. М. Бутлеров и английские химики. Быков Г. В.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 1. М., АН СССР, 1956, 286—289

По материалам Архива АН СССР приводятся выдержки из переписки А. М. Бутлерова с А. Крум-Брауном, Т. Андерсоном, В. Г. Перкином, Э. Франклендом и Г. Мюллером. Д. Т.

57090. **Дмитрий Петрович Коновалов. Мун А. И.,** Вестн. АН КазССР, 1956, № 4, 104—106

К 100-летию со дня рождения известного физико-химика Д. П. Коновалова (1856—1929). Д. Т.

57091. **Химия углеводородов и гетероциклических соединений в работах Н. Д. Зелинского и его школы. Казанский Б. А., Левина Р. Я., Юрьев Ю. К.** (Chimia hidrocarburilor şi a combinatiilor heterociclice in lucrările lui N. D. Zelinski şi ale şcolii sale. Kazanski B. A., Levina R. I., Iuriev I. K.), An. Rom.—Sov. Ser. chim., 1956, **10**, № 1, 114—136 (рум.)
Перевод. См. РЖХим, 1956, 3020.

57092 **Синтетические красители со времен Перкина до наших дней. Джонсон, Тернер** (Synthetic dyes from the time of Perkin. Johnson A., Turner H. A.), Dyer, 1956, **115**, № 10, 765—769 (англ.)
Краткий историч. очерк основных этапов развития химии синтетич. красителей и их произ-ва за 100 лет. Д. Т.

57093. **Столетие каменноугольных красок. Развитие швейцарской красочной промышленности. Эберт** (Hundert Jahre Teerfarbstoffe. Die Entwicklung der schweizerischen Farbstoff-Industrie. Ebert A.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 9, 197—199 (нем.)

57094. **Вильям Генри Перкин и химическая промышленность. Харди** (William Henry Perkin and the chemical industry. Hardie D. W.), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1956, **16**, № 192, 35—41 (англ.)

57095. **Сэр Вильям Генри Перкин. Блюмбергер** (Sir William Henry Perkin (1838—1907). Blumberger J. S. Petrus), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 18, 309—312 (голл.)

57096. **Эмилио Нёльтинг. Лихтенбергер** (Emilio Noelting (1851—1922). Lichtenberger J.), Teintex, 1956, **21**, № 2, 126, 129, 131—132, 135 (франц.)
Краткая биография и очерк деятельности в области химии красителей и на посту директора и научного руководителя Муниципальной хим. школы в Мюлузе (Эльзас). Ю. В.

57097. **Г. Э. Фирц-Давид. Гийе, Бланже** (H. E. Fierz-David 1882—1953. Guyer A., Blangey L.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 2, 427—435 (нем.)
Очерк жизни и научной деятельности известного швейцарского химика-колориста проф. Г. Э. Фирц-Давида. А. С.

57098. **Рихард Херц (1867—1936). Люттрингхаус** (Richard Herz. Lüttringhaus Arthur), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, I—X (нем.)
Биографические сведения и очерк исследований в области химии красителей. Д. Т.

57099. **Артур Люттрингхаус (1873—1945). Нересхеймер** (Arthur Lüttringhaus. Nersheimer Heinrich), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, XI—XVII (нем.)
Биографические сведения и очерк исследований в области химии красителей. Приведен перечень научных публикаций. Д. Т.

57100. **Эдуард Бухнер, его жизнь и творчество. Рейхель** (Eduard Buchner, sein Leben und sein Werk. Reichel L.), Wiss. Z. Humboldt-Univ. Berlin. Math.-naturwiss. Reihe, 1953 (1954), **3**, № 4, 329—332 (нем.)
Э. Бухнер (1860—1917) — немецкий химик-органик и биохимик. Впервые (1897 г.) установил, что ферменты сохраняют хим. активность вне живой клетки. Д. Т.

57101. **Пьер Кюри и пути развития современной науки. Жолио-Кюри Ирэн, Жолио-Кюри Фредерик.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 1, М., АН СССР, 1956, 5—8

57102. **Жизнь и деятельность Пьера Кюри (1859—1906). Шпольский Э. В.** Успехи физ. наук, 1956, **58**, № 4, 581—598

57103. **Пьер Кюри. Иоффе А. Ф.**, Успехи физ. наук, 1956, **58**, № 4, 571—579
Доклад на торжественном заседании, посвященном 50-летию со дня смерти П. Кюри. Д. Т.

57104. **Пьер Кюри. Иоффе А. Ф.**, Вестн. АН СССР, 1956, № 4, 30—35

57105. **Пьер Кюри. К 50-летию со дня смерти. Старик И. Е.** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 4, 120—121

57106. **Пьер Кюри. Андерс** (Pierre Curie (1859—1906). Anders Georg), Urania (DDR), 1956, **19**, № 4, 155—156 (нем.)

57107. **Мои встречи с Пьером Кюри. Коттон Эжени**, В защиту мира, 1956, № 59, 27—32

57108. **Эдуард Гудрич Ачесон. Брейтуэйт** (Edward Goodrich Acheson 1856—1931. Braithwaite E. R.), J. Roy. Inst. Chem., 1956, **80**, March, 116—121 (англ.)
К 100-летию со дня рождения Э. Г. Ачесона, известного американского изобретателя, разработавшего способы получения карборунда и искусственного графита. Д. Т.

57109. **Эдуард Гудрич Ачесон Шимановиц** (Edward Goodrich Acheson. Szymanowitz Raymond), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 3, 113—115 (англ.)

57110. **Эдуард Гудрич Ачесон** (Edward Goodrich Acheson. E. A. S.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R42—R43 (англ.)

57111. **Памяти заслуженного деятеля науки профессора Александра Васильевича Степанова (1872—1946).** Аптеч. дело, 1956, № 3, 63—64
А. В. Степанов (проф. Моск. фармацевтич. ин-та) известен своими трудами в области органич. и судебной химии. Д. Т.

57112. **Вольфганг Зейт. Грубе** (Wolfgang Seith. Grube G.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 193—195 (нем.)
Некролог проф. В. Зейта (1900—1955), директора Ин-та физ. химии ун-та в Мюнстере (Германия). Ю. В.

57113. **Ирэн Жолио-Кюри (1897—1956). Некролог.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 1, М., АН СССР, 1956, 9—10

57114. **Ирен Жолио-Кюри. Некролог.**—(Madame Irène Joliot-Curie (Memoriam.—), Verslag. Koninkl. nederl. akad. Wetensch. Afd. natuurkunde, 1956, **65**, № 3, 29 (голл.)

57115. **Юлик Ричардсон Эванс. Мирс** (Ulick Richardson Evans. Mears R. B.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 1, 9C—10C (англ.)
См. также РЖХим, 1956, 21569.

57116. **75-летие профессора Германа Штаудингера. Хан** (Professor Hermann Staudinger 75 Jahre alt. Hahn W.), Kunststoff — Rundschau, 1956, **3**, № 3, 77—78 (нем.)

57117. **Герман Штаудингер.**—(Hermann Staudinger. Zum. 75. Geburtstag am 23. März 1956.—), Chemiker—Ztg., 1956, **80**, № 6, 161 (нем.)

57118. **75-летие профессора Германа Штаудингера** (Professor Hermann Staudinger 75 Jahre alt.), Kautschuk und Gummi, 1956, **9**, № 3, WT 63 (нем.)

57119. **70-летие со дня рождения Карла Фрейденберга. Вацек** (Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag. Wacek A.), Österr. Chem—Ztg, 1956, **57**, № 3—4, 33—38 (нем.)
См. также РЖХим, 1956, 45865.

57120. **Войцех Свентославский — основоположник новых путей исследования угля. Яржинский**

(Wojciech Świętosławski — twórca nowyck dróg badania węgla. Jarzyński A.), Przem. chem., 1955, **11**, № 10, 533—535 (польск.)

К 50-летию научной деятельности. См. также РЖХим, 1956, 21565, 28087. Д. Т.

57121. Карл Фердинанд и Герта Тереза Кори. Уссе (Carl F. and Gerty T. Cori. Houssay Bernardo A.), Biochim. et biophys. acta, 1956, **20**, № 1, 11—16 (англ.)

Краткий очерк научной деятельности профессоров биохимии ун-та в С.-Луи (США) К. Ф. Кори (род. 1896) и Г. Т. Кори (род. 1896), исследователей в области биохимии клетки и углеводного обмена. Д. Т.

57122. Николай Николаевич Семенов.—Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 4, 625—627

К 60-летию со дня рождения академика Н. Н. Семенова (род. 1896), известного исследователя в области хим. физики. Д. Т.

57123. Франц Хейн. Эспер (Franz Hein. Oesper Ralph E.), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 6, 313—314 (англ.)

Краткий очерк научной деятельности Ф Хейна (род. 1892), проф. неорганич. химии Йенского ун-та, исследователя в области химии комплексных соединений. Т. Л.

57124 В. И. Комаревский и катализ. Миллер (V. I. Komarewsky and catalysis. Miller David), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 4, 176 (англ.)

Биографические сведения и краткий очерк научной деятельности проф. В. И. Комаревского (род. 1895), директора лаборатории катализа Иллинойсского технологич. ин-та (США). Д. Т.

57125. В Отделении химических наук.—Вестн. АН СССР, 1956, № 4, 92—97

Сообщение об общем собрании Отделения хим. наук АН СССР, состоявшемся 31 января — 1 февраля 1956 г. Краткое изложение доклада академика - секретаря о работе ин-тов Отделения за 1955 г. Д. Т.

57126. Организация Института физической химии Польской Академии наук. Хенцинский (Powołanie Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Chęciński Tadeusz), Sprawozd. czynności i prac, 1955, **3**, № 4, 227—230 (польск.)

Институт учрежден в 1955 г. в составе 7 отделов: структурных исследований; физ. хим. аналитич. методов; физ. химии основного органич. сырья; физ. химии поверхностных явлений; физ. химии электродных процессов; электрохимии; физико-химич. основ технологии. Директор — действ. чл. ПАН проф. В. Свентославский. Д. Т.

57127. Филиал Института Баттел в Франкфурте на Майне.—(Das Battelle—Institut in Frankfurt/Main.—), Metallwaren—Ind. und Galvanotechn., 1956 **47**, № 3, 126—127 (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 31578.

57128. Новая лаборатория органической химии Высшего технического института [в Лиссабоне]. Лоран (Le nouveau laboratoire de chimie organique de l'Institut Superieur Technique. Laurent P. A.), Tecnica, 1955, **30**, № 250, 319—325 (франц.)

Описано оборудование реконструированной в 1953/54 г. учебной лаборатории. В. М.

57129. Американские химические общества. Куинн (Early American chemical societies (1789—1900). Quinn Edwin J.), Octagon, 1955, **38**, № 10, 150—152, 160 (англ.)

Краткие сведения об обществах, учрежденных в США в период с 1789 по 1900 г. Ю. В.

57130. Чехословацкое научно-техническое общество силикатной промышленности при Чехословацкой Академии наук.—(Ceskoslovenská vědecká technicka společnost pro prumysl silikatů při Československe akademii věd ustavena.—), Sklár a keramik, 1956, **6**, № 5, 121—123 (чеш.)

Сообщение об учредительном собрании об-ва, состоявшемся в Праге 12 марта 1956 г. Указаны задачи об-ва и его структура (филиалы, секции). А. Б.

57131. Проблемы обучения химиков-техников. Френиус (Probleme der Chemotechnikerausbildung. Fresenius Wilhelm), Chemiker — Ztg, 1954, **78**, № 22, 755—759 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

В связи с возрастающей ролью химика-техника в производстве и в н.-и. работе обсуждаются новые задачи в обучении и отмечаются имеющиеся достижения. Ю. В.

57132. Инженерно-химическое дело. Молер (Chemische Verfarenstechnik. Mohler H.), Technica, 1955, **4**, № 17, 805—807 (нем.)

Подробно анализируется содержание дисциплины, именуемой на англ. языке «chemical engineering», а на немецком «chemische Verfahrenstechnik», охватывающей в США и Германии отличный круг вопросов, что отражено в учебных планах подготовки инженеров-химиков. Е. С.

57133. Задачи и характер лабораторного обучения. Блик (The purpose and character of laboratory instruction. Blick David J.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 5, 264—266 (англ.)

Обзор литературы по вопросу о задачах и методике лабораторных занятий, сопровождающих лекционный курс химии. Библ. 25 назв. Е. С.

57134. Промежуточный курс неорганической химии. Гулд (An intermediate course in inorganic chemistry. The case for reactions, syntheses, and exercses. Gould Edwin S.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 1, 23—24 (англ.)

Для хорошего усвоения курса автор, на основании своего опыта, предлагает проводить упражнения следующих типов: расположение соединений в ряд по какому-либо их свойству; предсказание продукта р-ции; подбор метода синтеза; задачи, требующие знания факторов, определяющих окраску в-в; упражнения в номенклатуре и стереохимии; идентификация в-в по описанию их р-ций. Приведены примеры. Ю. В.

57135. Некоторые соображения относительно организации элементарного практикума по физической химии. Дьюнелл, Уэрнер (Some considerations on the elementry physical chemistry laboratory. Dunell B. A., Werner A. E.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 6, 307—308 (англ.)

Методическая статья. Е. С.

57136. Зональная очистка. Кристиан (Zone refining. Christian John D.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 1, 32 (англ.)

Для показа взаимоотношения фаз предлагается демонстрационный опыт зональной очистки органич. в-в, содержащих окрашенные примеси. Ю. В.

57137. Материал об органическом углероде в учебнике химии для VIII класса. Роттова (Organický uhlík v chemii 8 ročníku. Rottová Milada), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 5, 461—462 (чеш.)

На основании своего опыта автор предлагает изменить последовательность изложения. А. Б.

57138. Тема «Водород» в программах общеобразовательных школ. Соторник. Примечание. Земанек (Vodík v osnovách všeobecně vzdělávacích škol. Sotornik Vladimir. Poznámka. Zemánek F.), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 5, 414—416 (чеш.)

Методическая статья. А. Б.

57139 К. Физические, химические, астрономические геофизические и технические величины и функции.

Т. 2. Свойства материи в различных агрегатных состояниях. Т. 3. Равновесия в расплавах и явления на поверхности раздела фаз. Изд. 6-е. Ландольт, Бёрнштейн (Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd. 2. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. 3. Sohmelzgleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. 6. Aufl. Landolt, Börnstein), Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer, 1956, XII, 535 S. ill., 226, 50 Sfr. (нем.)

57140 К. **Химический ежегодник. 1952—1954 гг. Атак** (The Chemists'year book, 1952—54, founded by F. W. Atack. Altrincham (Ches.), Sherratt, 1954, 1255 pp., ill., tables, 40sh.) (англ.)

57141 К. **Химия для нашего времени. 2 изд. Уивер** (Chemistry for our times. 2 Ed., 670 pp. Weaver Elbert C.), McGraw — Hill Book Company, New York, N. Y. 1954, S4. 12 (англ.)

57142 К. **В зеркале химии. Голембович** (W zwierciadle chemii. Gołembowicz Wacław. Warszawa, Państw. Wydawn. Popular. Nauk. Wiedza Powszechna, 1955, 520 s., il., 20.50 zł.) (польск.)

57143 К. **Неорганическая химия. Учебник для I класса сельскохозяйственных школ. Вокалек, Прошек** (Anorganická chemie. Učebni text pro 1. ročnik hospodárských škol. Vokálek Jarošlav, Prošek Miloš), 191, (1)s. přil. il., Praha, SPN, 1954, 9, 50 Kčs (чеш.)

57144 К. **Химия. Учебник для 1 курса техникумов пищевой промышленности. Зайк** (Kémia. I. Élelmiszeripari tanulóiskolák 1. oszt., számára. Zajk István. Budapest, Élelmip. Kiadó, 1954, 196 l., Isk. ara 7 Ft.) (венг.)

57145 Д. **Борьба материализма и идеализма в теории химического строения. Самохвалов Н. И.** Автореф. дисс. канд. филос. н., МГУ, М., 1956

См. также: Номенклатура минералов 57826. История: органич. химии 57873; стекольн. произ-ва 58809; мыловар. произ-ва 60032; кондит. произ-ва 60250. Персоналии: Бутлеров А. М. 57871, 57873; Паулинг Л. 57194; Ферсман А. Е. 57423; Флавицкий Ф. 57873; Штаудингер Г. 58217. Ин-ты 58516, 58785, 58857, 59413, 59891, 60207, 60391, 60392. Ассоциации 58806, 58807, 59431, 59572. Конференции: электрохимия 57633; полярография 57660; ионообмен 59680; примен. меченых атомов 57791; макромолек. химия 58216, 58218; технол. силикатов 58786, 58856, 58883. Преподавание: органич. химия 57877. Уч. лит-ра: физ. химия 57152, 57153; коллоид. химия 57752—57754; неорганич. химия 57803; аналитич. химия 58376, 58380, 58381; химия силикатов 58968; произ-во глинозема 58648; резиновое произ-во 59613; виноделие 60178. Вопр. стандартизации 59627

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

57146. **Оптика и спектроскопия.** М.—Л., АН СССР. 12 руб. номер.

Журнал выходит ежемесячно с мая 1956 г.; помещает оригинальные эксперим. и теоретич. работы по физ. оптике, атомной и молекулярной спектроскопии, люминесценции, по общим вопросам электронной оптики, радиоспектроскопии, фотометрии, оптич. приборостроения и геометрич. оптики; имеет разделы: «Краткие сообщения» для быстрого опубликования результатов наиболее интересных работ, «Хроника» и «Personalia»; помещает рецензии на книги. Д. Т.

57147. **Кристаллография.** М., АН СССР. 12 руб. номер.

Выходит с 1956 г. Разделы: теоретич. кристаллогра) фия (К); анализ атомной стуктуры кристаллов; хим-К; физ. К; физ.-хим. К; образование кристаллов; прикладная К; история К и вопросы преподавания К. Д. Т.

57148. **Приборостроение.** Ежемесячный науч.-техн. и произв. журнал. М-во машиностр. и приборостр. СССР. М., Машгиз. Выходит с 1956 г. 48 руб. в год.

57149. **Защита растений от вредителей и болезней.** М., М-во с. х. СССР. 6 номеров в год, 18 руб. в год. Научно-производственный журнал. Выходит с 1956 г.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

57150. **О формуле для вычисления удельного веса простых веществ. Поваренных А. С.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 280—283

Для вычисления уд. веса простых в-в предложена ф-ла $d = 3\ pA/4N\pi R^3$, в которой A — ат. вес., N — число Авогадро, R — радиус атома, p — плотность упаковки или коэфф. заполнения, равный для координационных чисел 4, 6, 8 и 12 соответственно 34, 52, 68 и 74%. А. Н.

57151. **Теория характеристик сверхкритического стационарного плоского течения упруго-пластичного материала, сопровождающегося его упрочнением. Хёлдер** (Charakteristikentheorie des überkritischen stationären ebenen Fließens eines plastische-elastischen Materials mit Verfestigung. Hölder E.), Kolloid-Z., 1954, **138**, № 1, 19 (нем.)

57152 К. **Введение в физическую химию. Тамамуси** (物理化學序論. 玉虫文一), 培風館,391 頁, 550 圓. Байфукан, 1955, 391, стр., 550 иен (япон.)

57153 К. **Физическая химия (Учебник для вузов)** (물리 화학 (2) (종합 대학용) 교육도서출판사 340페지) Изд-во «Кёюктосо чурпханса», 1955, 340 стр. (кор.)

57154 К. **Экспериментальные методы физической химии. Кодэра** (物理化學實驗法. 小寺明. 朝倉書店, 296 頁 580 圓, Асакурасётен, 1955, 296 стр., 580 иен (япон.)

57155 К. **Электроны, атомы, металлы, сплавы. Юм-Розери** (Elektronok, atomok, fémek és ötvözetek. Hume-Rothery William, ford. Budapest, Akad. Kiado, 1955, 432 l., 40 ft) (венг.)

АТОМНОЕ ЯДРО

57156. **Вращательные уровни в β-распаде изотопов протактиния. Онг Пинг-хок** (Rotational levels in the beta decay of protactinium isotopes. Ong Ping Hok), Phys. Rev., 1955, **99**, № 5, 1613—1614 (англ.)

Измерены вращательные уровни Pa^{228}, Pa^{230}, Pa^{232}, Pa^{234}. Результаты согласуются с объединенной моделью Бора — Моттельсона (РЖХим, 1955, 30939). Г. С.

57157. Классификация ядерных состояний в деформированном ядре. Моттельсон, Нильсон (Classification of the nucleonic states in deformed nuclei. Mottelson B. R., Nilsson S. G.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 5, 1615—1617 (англ.)

Исследовалась классификация состояний в деформированном ядре в области $150 < A < 194$. Исследована связь между движением нуклонов в ядре и деформацией ядра. Значения деформаций δ вычисляются через известные значения внутренних электрич. квадрупольных моментов Q_0, связанных с δ по ф-ле: $Q = {}^4/_5\ [ZR_0^2\delta(1+{}^1/_2\delta+\ldots)]$, где R_0 — радиус распределения ядерного заряда. Проведена классификация состояний по проекции углового момента нуклона на ось симметрии и по четности. Получены спины основных состояний, хорошо согласующиеся с экспериментом. Г. С.

57158. Распад K^{40}. Мак-Нэр, Главер, Вильсон (The decay of potassium 40. McNair A., Glover R. N., Wilson H. W.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 2, 199—211 (англ.)

Исследован распад K^{40}, причем были уточнены предыдущие измерения. Отношение ветвей распада вычислялось двумя способами. В первом случае сравнением с известным отношением γ или электронных захватов к β-переходам для Co^{60} по ф-ле $R = 2\,(\gamma_K/\beta_K)\,(\beta_{Co}/\gamma_{Co})$. Получено значение $R = 0{,}124 \pm 0{,}002$. Сравнение с γ/β отношением для Na^{24} дает $R = 0{,}121 \pm 0{,}004$. $T_{1/2}$ найден равным $1{,}28 \pm 0{,}02 \cdot 10^9$ лет. Г. С.

57159. О схеме распада J^{128}. Штрибель (Zum Zerfallsschema des J^{128}. Stribel Th.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9-10, 797 (нем.)

Исследован распад J^{128}. Методом совпадений найдена γ-линия с E 428 *кэв*. Указано, что линия 428 *кэв* соответствует переходу в Xe^{128}, а не Te^{128}. Таким образом подтверждена схема распада J^{128}, согласно которой K-захват в J^{128} должен идти на основной уровень Te^{128}. β^--переход с E_{2p} 2,02 *Мэв* имеет $\lg ft = 5{,}9$ и, повидимому, является разрешенным. А. М.

57160. Исследование цепочек радиоактивных переходов. Шпинель В. С., Кузнецова Г. А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 2, 231—242

Проведено спектроскопич. исследование радиоактивных переходов $Zr^{97} \to Nb^{97} \to Mo^{97}$; $Ru^{97} \to Tc^{97}$; $Ru^{105} \to Rh^{105} \to Pd^{105}$ и $Ru^{103} \to Rh^{103}$. Р. Ф.

57161. γ-Лучи распада Pd^{112} и Ag^{112}. Нюсбаум, Вапстра, Стерк, Кропвелд (Gamma rays in the decay of ^{112}Pd and ^{112}Ag. Nussbaum R. H., Wapstra A. H., Sterk M. J., Kropveld R. E. W.), Physica, 1955, **21**, № 1, 77—78 (англ.)

При помощи люминесцентного γ-спектрометра было установлено, что γ-лучи Pd^{112} имеют E $18{,}5 \pm 0{,}5$ *кэв*, а γ-лучи Ag^{112} $0{,}618 \pm 0{,}005$ (100%); $1{,}10 \pm 0{,}05$ (8%); $1{,}39 \pm 0{,}04$ (20%); $1{,}62 \pm 0{,}06$ (9%); $1{,}83 \pm 0{,}06$ (6%); $2{,}11 \pm 0{,}04$ (9%); $2{,}51 \pm 0{,}06$ (4%); $2{,}79 \pm 0{,}08$ *Мэв* (2%). Электроны распада Pd^{112} имеют E 280 ± 20 *кэв*. Л. Ш.

57162. 3,8-секундный изомер Au^{193m}. Бруннер, Гуль, Хальтер, Хубер (Ein 3,8 sec Isomer Au^{193m}. Brunner J., Guhl H., Halter J., Huber O.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 1, 85—88 (нем.)

57163. О распаде Tl^{202}. Крамер, Хамерс, Майер (On the decay of Tl^{202}. Kramer P., Hamers H. C., Meijer G.), Physica, 1956, **22**, № 3, 208—212 (англ.)

Исследуется излучение при K- и L-электронных захватах в Tl^{202}. Отношение L/K захватов найдено равным $0{,}9 \pm 0{,}27$. Полная энергия распада найдена с помощью ур-ния Маршака (Marshak R. E., Phys. Rev., 1942, **61**, 431) $N_L/N_K = (E_O - E_L/E_O - E_K)^{2(n+1)}\{g^2_{LI}/g^2_K + g^2_{L\,II}/g^2_K + H_n\,[mc^2/(E_O - E_L)]\,(2g^2_{L\,III}/R^2g^2_K)\}$, где E_O — полная энергия распада, E_K — энергия связи K-электрона, n — порядок запрещенности электронного захвата, g^2_K — вероятность нахождения в ядре K-электрона, $H_n = 0; 9; 30$ $(n = 0; 1; 2\ldots)$. Показано, что E_O лежит между 0,54 и 0,75 *Мэв*. Г. С.

57164. Выход Cs^{138} при расщеплении U^{235} тепловыми нейтронами. Бартоломью, Берг (The yield of Cs^{138} in thermal neutron fission of U^{235}. Bartholomew Rosalie M., Baerg A. P.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 201—205 (англ.)

Выход Cs^{138} при расщеплении U^{235} медленными нейтронами измерялся с помощью счетчиков с 4π-геометрией. Выход Cs^{138}, отнесенный к Ba^{140} с $T_{1/2}$ 12,8 дня, равен $7{,}22 \pm 0{,}29$ %. $T_{1/2}$ для Cs^{138} найден равным $32{,}2 \pm 0{,}01$ мин. Cs^{138} образуется по схеме Xe^{138} (17 мин.) $\to Cs^{138} \leftarrow Pu^{235} \to Cs^{138}$ (32,2 мин.) $\to Ba^{138}$ (стабильный). Г. С.

57165. Приготовление и свойства Pu^{242}. Батлер, Лаунсбери, Мерритт (The preparation and properties of Pu^{242} Butler J. P., Lounsbury M., Merritt J. S.), Canad J. Chem., 1956, **34**, № 3, 253—258 (англ.)

Образцы Pu^{242}, содержащие от 1,7 до 8,6% Pu^{238}, получены облучением Am^{241} нейтронами. $T_{1/2}$ α-активности Pu^{242} найден равным $3{,}73 \pm 0{,}05 \cdot 10^5$ лет. $T_{1/2}$ спонтанного расщепления Pu^{242} равен $6{,}6 \times 10^{10}$ лет. Г. С.

57166. Реакция $Mg^{25}(p, \gamma)Al^{26}$. II. Выводы. Эндт, Клёйвер, Ван-дер-Лён (The reaction $^{25}Mg(p, \gamma)^{26}Al$. II. Conclusions. Endt P. M., Kluyver J. C., Van der Leun C.), Physica, 1954, **20**, № 12, 1299—1309 (англ.)

Результаты измерений, описанные ранее (сообщение I, РЖхим, 1956, 45963), использованы для определения энергии, спина и изотопич. спина уровней Al^{26}. γ-Лучи малой энергии соответствуют этой схеме уровней при наличии уровня с E_x $0{,}235 \pm 0{,}009$ *Мэв*. Последний уровень фактически является первым возбужденным состоянием Al^{26}, которое оказывается изомерным и высвечивается путем β^+-перехода с $T_{1/2}$ 6,6 сек. Р. Ф.

57167. Порождение Y^{89m}, Ba^{137m} и Hg^{199m} при неупругом рассеянии нейтронов. Суонн, Мецгер (Production of Y^{89m}, Ba^{137m}, and Hg^{199m} by inelastic neutron scattering. Swann C. P., Metzger F. R.), Phys., Rev., 1955, **100**, № 5, 1329—1333 (англ.)

Изомерные состояния Y^{89}, Ba^{137} и Hg^{199} с 913, 661 и 527 *кэв* соответственно были возбуждены неупругим рассеянием нейтронов. Форма кривой возбуждения хорошо согласуется с теорией, предложенной в работе (Hauser W., Feshbach H., Phys. Rev., 1952, **87**, 366), но сечение не согласуется с теоретич. значениями. При исследовании Y^{89m} заново измерен $T_{1/2}$ $M4$ перехода с E 913 *кэв* из метастабильного состояния $9/2^+$ в основное состояние $1/2^-$, равный 14 ± 2 сек. Г. С.

57168. γ-Излучение при бомбардировке Be^9, B^{10}, N^{14} и F^{19} дейтронами. Бент, Боннер, Мак-Крэри, Ранкен, Сиппел (Gamma rays from the deuteron bombardment of Be^9, B^{10}, N^{14}, and F^{19}. Bent R. D., Bonner T. W., McCrary J. H., Ranken W. A., Sippel R. F.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 710—718 (англ.)

По методу, описанному ранее (РЖФиз, 1956, 6346), проведено измерение энергий и интенсивностей излучения, испускаемого при бомбардировке Be^9, B^{10}, N^{14} и F^{19} дейтронами с E_d до 4 *Мэв*. При бомбардировке Be^9 (E_d 2,5 *Мэв*) наблюдаются линии с E_γ $6{,}00 \pm$

±0,06 (1,4 *мбарн*), 5,10±0,10 (0,2 *мбарн*) и 4,52±0,10 *Мэв* (0,4 *мбарн*). В скобках приведены полные сечения возбуждения γ-линий. Первая линия (6,0 *Мэв*) соответствует хорошо известному уровню Be^{10}, другие отнесены к B^{10}. Сравнение сечений р-ций N^{14} $(d, p)N^{15}$ и N^{14} $(d, n)O^{15}$ показывает, что сечение первой р-ции в ~1,5 раза больше, что может быть объяснено влиянием кулоновского барьера. А. М.

57169. О влиянии кулоновского поля в реакциях срыва. Й о к к о з (Coulomb effects in stripping reactions. Y o c c o z J.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 9, 813—820 (англ.)

Исследуется влияние кулоновского поля в (d, p)- и (d, n)- реакциях срыва. В рассуждениях предполагается, что D не поляризуется. Получено угловое распределение для нескольких случаев (d, n)- и (d, p)-реакций, менее резкое, чем по теории Батлера; нули углового распределения, существование которых следует из ф-лы Батлера, отсутствуют, полное сечение — больше. Приводится также результат вычисления поляризации спинов вылетающих частиц. Порядок величины поляризации такой же, как и в работе Хоровица и Мессиа, но поляризация имеет обратный знак; спины оказываются поляризованными так же, по направлению $[k_d\ k_p]$. Т. М.

57170. Нейтронная спектроскопия. Х ь ю з (Neutron spectroscopy. H u g h e s D. J.), Progr. Nuclear Phys., vol. 4, London, New York, 1955, 330—364 (англ.)

57171 К. Ведение в радиоактивность. М у р и н А. Н. Л., ЛГУ, 1955, 251 стр., илл., 8 р. 45 к.

57172 Д. Исследования в области ядерной химии. У и л к и н с о н (Studies in nuclear chemistry. W i l k i n s o n J o s e p h R i d l e y. Doct. diss., Florida State Univ., 1955), Dissert Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1720 (англ.)

Систематика изотопов предсказывает существование долгоживущих изотопов: Mn^{53}, Mn^{57}, Cr^{55}, V^{53}, S^{38}, Si^{32}. Показано, что Mn^{53} действительно имеет $T_{1/2}$ 140 лет. Поиски Mn^{57}, Cr^{55}, V^{53}, S^{38} и Si^{32} дали отрицательные результаты. Радиоактивные Cr^{48} и Ni^{56} были выделены и изучены. γ-спектр Cr^{48} имеет максимумы E 118, 307 *кэв*. Найден $T_{1/2}$, равный 24±1 час. Предложена схема распада. Исследован также распад Ni^{56}. Г. С.

57173 Д. Радиоактивность Sm^{147} и K^{40}. Б и р д (The radioactivities of Sm^{147} and K^{40}. B e a r d G e o r g e B r e c k e n r i d g e. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 1093 (англ.)

Изучалась α-активность Sm^{147} и β-активность K^{40}. α-Активность Sm^{147} изучается с помощью пропорционального счетчика с 4π-геометрией. Найдена активность с $T_{1/2}$ 1,25 лет. Энергетич. спектр изучался методом пластинок с ядерной эмульсией. Показано, что учет деформации ядра может объяснить расхождение между эксперим. теоретич. значениями активности Sm^{147}. β-Активность K^{40} изучена с помощью люминисцентного спектрометра. Г. С.

См. также: Элементар. частицы, атомное ядро 57274—57279, 57292. Ядерная аппаратура 58520, 58521, 58523, 58525—58528, 58543, 58566, 58568. Радиоактивные изотопы 57424, 57453—57457, 57460—57462

АТОМ

57174. Интерполяция атомных волновых функций. Х а р т р и (The interpolation of atomic wave functions. H a r t r e e D. R.), Proc. Cambridge Philos. Soc., 1955, **51**, № 4, 684—692 (англ.)

Рассматривается задача интерполирования волновых функций. Для одноэлектронных волновых функций $P_{nl}(r)$ заполненных (nl) оболочек атома с зарядом ядра Z можно ввести в рассмотрение величину R, характеризующую линейные масштабы $P_{nl}(r)$ и являющуюся почти линейной функцией от $1/Z$. В качестве R можно, напр., взять средний радиус $\bar{r} = \int_0^\infty rP_{nl}^2(r)\,dr$. Используя результаты атомных расчетов, интерполяцией легко определить $\bar{r}$ для заданного Z. Но функции $P_{nl}(r)$ обладают тем свойством, что $P_{nl}^*(s) = \sqrt{\bar{r}}\,P_{nl}(r) = \sqrt{\bar{r}}\,P_{nl}[\bar{r}(r/\bar{r})]$ при фиксированном значении $s = r/\bar{r}$ являются почти линейными функциями от $\bar{r}$. Из графиков $P_{nl}^*(s)$ как функций $\bar{r}$, построенных (на основании имеющихся расчетов волновых функций) для различных s, можно, зная $\bar{r}$, определить интерполяцией для этих значений s значения $P_{nl}^*(s)$ для рассматриваемого атома. Определяя затем также интерполяцией значения $P_{nl}^*(s)$ для s, соответствующих выбранной последовательности r, и умножая их на $1/\sqrt{\bar{r}}$, получается нужная волновая функция. М. П.

57175. Интерполяция атомных полей. Р и д л и (The interpolation of atomic fields. R i d l e y E. C i c e l y), Proc. Cambridge Philos Soc., 1955, **51**, № 4, 693—701 (англ.)

В методе Хартри поле атома с зарядом ядра N определяется функцией $Z(r)$, связанной с потенциалом экранирования $U(r)$ ф-лой $(1/r^2)\,Z(r) = (d/dr)[-N/r + U(r)]$, а вклады в величину $Z(r)$, вносимые отдельными электронами в состоянии (nl), обозначаются через $Z(nl; r)$. Очевидно, $Z(nl;\ r) = 1 - \int_0^2 P_{nl}^2\ (r')\,dr'$, где $P_{nl}(r)$ — одноэлектронная волновая функция. В работе дается метод интерполяции $Z(nl; r)$ относительно N. Зависимость $Z(nl; r)$ от N можно охарактеризовать с помощью двух параметров $\sigma_{nl}(N)$ и $\alpha_{nl}(N)$, знание которых позволяет график функции $Z(nl; r)$ привести к совпадению с графиком соответствующей функции для атома водорода $Z_H(nl, r)$. С помощью величины $\sigma_{nl}(N)$, называемой «постоянной экранирования», определяется сдвиг одного графика относительно другого, а с помощью «постоянной наклона» $\alpha_{nl}(N)$ определяется отличие в скорости спадания соответствующих кривых. Для 18 атомов между Cl^- и Hg^{2+}, для которых $Z(nl, r)$ рассчитаны методом самосогласованного поля, определены величины σ_{nl} и α_{nl} и построены их графики как функций $1/N$. Все вычисленные значения, за исключением соответствующих атомам Cr, Fe и Br, имеющих недостроенные оболочки, ложатся на гладкую кривую, позволяющую графич. интерполяцией получать значения σ_{nl} и α_{nl} для любого атома. Зная эти величины, а также функции $Z_A(nl, r)$ для атома с зарядом ядра N_A, сравнительно близким к N_B, можно установить, как следует изменить масштаб в $Z_B(nl, r)$, чтобы она совпала с $Z_A(nl, r)$. М. П.

57176. Самосогласованное поле для иона Mo^+. Р и д л и (The self-consistent field for Mo^+. R i d l e y E.), Proc. Cambridge Philos. Soc., 1955, **51**, № 4, 702—706 (англ.)

Приводятся результаты расчета иона Mo^+ методом самосогласованного поля без учета обмена. Для получения исходных приближений вкладов групп эквивалентных электронов в поле используется интерполяция между результатами расчетов Ag^+ и Rb^+ по методу, предложенному автором (смотри пред. реф.). Для того чтобы сделать обычную схему вычислений более удобной для машинного расчета, в нее вносятся

некоторые видоизменения. Расчет производился на электронной машине. М. П.

57177. Коэффициенты экранирования для нижних уровней энергии тяжелых атомов ($Z>60$). Ласкар (Coefficients d'écran pour le niveaux profonds des atomes lourds. Laskar William). C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1753—1755 (франц.)

Найденные Слейтером (Slater J. C., Phys. Rev., 1930, **36**, 57) при помощи вариационного метода значения для коэффициентов экранирования атомного ядра заметно отличаются от опытных для уровней K, L, M, N. В связи с этим для указанных уровней автор вычисляет коэффициенты экранирования тяжелых ядер с помощью статистич. метода Томаса — Ферми. При этом для уровня K учитывается релятивистская поправка для среднего значения радиуса электронной орбиты водородоподобного атома, тогда как при вычислении остальных уровней применяется нерелятивистское приближение. Результаты сведены в таблицу, из которой видно, что вычисленные коэффициенты экранирования мало отклоняются от найденных при усреднении опытных значений для $Z>60$. Для уровней K, L_{I} и $Z = 92$ результаты с точностью до 1% совпадают с данными Рейтца (Reitz J. R. Relativistic electron wave functions. Thèse, Chicago, 1949). Р. Ф.

57178. Исследование самосогласованных полей атомов. II. Задачи интерполяции. Лёвдин (Studies of atomic self-consistent fields. II. Interpolation problems. Löwdin Per-Olov), Phys. Rev., 1954, **94**, № 6, 1600—1609 (англ.)

Имеющиеся расчеты атомных самосогласованных полей используются для получения путем интерполяции исходных приближений при расчетах других атомов методом ССП (самосогласованного поля). Основной принцип интерполяции: для каждой величины L, характеризующей поле ССП (энергетич. параметры, узлы и экстремумы волновых функций и т. п.), вводится свой эффективный заряд ядра Z (ССП/L), который связан с величиной L такой же ф-лой, какой заряд Z связан с величиной, соответствующей L для водородоподобной функции. Этот эффективный заряд для последовательности изоэлектронных атомов является почти линейной функцией Z и очень удобен для интерполирования. При интерполяции экстремумов волновых функций исходят из того, что экстремальные значения f_m водородоподобной функции $f_{nl}(Z/r) = Z^{1/2} N Q_{nl}(\rho) e^{-\rho/2}$, где $\rho = 2Zr/n$, а также значения $r = r_m$, в которых эти экстремумы достигаются, определяются ф-лами $f_m = d_m/Z^{1/2}$ и $r_m = C_m/Z$, где d_m и C_m легко протабулировать для любых n и l, зная вид полиномов Лагерра $Q_{nl}(\rho)$. Очевидно, $Z(\text{ССП}|r_m) = C_m/r_m$, а $Z(\text{ССП}|f_m) = (f_m/d_m)^2$, где r_m и f_m находятся из таблиц для рассчитанных атомов. Изучение этих эффективных зарядов показывает, что они могут быть представлены в виде $Z(\text{ССП}\,|\,r_m) = Z - S_1$, а $Z(\text{ССП}|f_m) = Z - S_2$, где S_1 и S_2 приблизительно постоянны и $S_1 \neq S_2$. Следовательно, для аналитич. представления $f_{nl}(\text{ССП}|r)$ вблизи их экстремумов нужны две независимые постоянные экранирования. При исследовании поведения $f_{nl}(\text{ССП}|r)$ вблизи начала эффективный заряд ядра по аналогии с ф-лой, определяющей заряд ядра Z через соответствующее значение водородоподобной функции, определяется ф-лой: $Z(\text{ССП}\,|\,0) = [\alpha_{nl} f_{nl}(\text{ССП}|r)/r^{l+1}]^{2/(2l+3)}|_{r=0}$. Также для узлов r_0 функции $f_{nl}(\text{ССП}\,|\,r)$ найдено $Z(\text{ССП}\,|\,r_0) = \eta\rho_0/2r_0$, где ρ_0 — соответствующий узел водородоподобной функции, а для энергетич. параметров ε_{nl} эффективным зарядом будет $Z(\text{ССП}\,|\,\varepsilon_{nl}) = n(\varepsilon_{nl})^{1/2}$. Отмечается, что эта величина линейна только на малом участке изменения r. При интерполяции значений функции $f_{nl}(\text{ССП}\,|\,r)$ в целом рассматривается функция $\varphi_{nl}(\text{ССП}\,|\,r) = \ln\{f_{nl}(\text{ССП}\,|\,r)\cdot(1/r/(l+1\,(r_0' - r)(r'' - r)\ldots)\}$. Для водородоподобной функции $\varphi_{nl}(r) = \varphi_{nl}(0) - Zr/n$. Рассмотрение $Z_{эфф}(r) = n\{\varphi_{pl}(\text{ССП}\,|\,0) - \varphi_{nl}(\text{ССП}\,|\,r)\}$ показывает, что эта функция почти линейно зависит от Z. Значение $\varphi_{nl}(\text{ССП}\,|\,0)$ может быть или вычислено, если определена величина $Z(\text{ССП}\,|\,0)$, или оставлено сначала произвольным и определено позднее в результате нормировки волновой функции. Выполнив линейную интерполяцию для узлов и для $Z_{эфф}(r)$ и использовав значение $Z_{эфф}(r)$ для нахождения $\varphi_{nl}(\text{ССП}\,|\,r)$, находятся значения $f_{nl}(\text{ССП}\,|\,r)$. Приводятся таблицы эффективных зарядов для двух последовательностей изоэлектронных атомов.

Часть I см. РЖХим, 1954, 44306. М. П.

57179. Расчет вероятностей автоионизации. III. Отрыв электрона из отрицательного водородного атома. Бранеден, Далгарно (The calculation of auto-ionization probabilities. III. Auto-detachment from the negative hydrogen ion. Brnasden B. H., Dalgarno A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 1, 65—69 (англ.)

Вероятность внутреннего отрыва электрона из отрицательного иона водорода рассчитана двумя методами: по временной теории возмущения (РЖХим, 1956, 53585) и независящим от времени вариационным методом (РЖХим, 1956, 53585). Процесс $H^-\,(2s2p)^3P \rightarrow H(1s) + e$ описывается волновой функцией $\Phi = \psi_c + \psi_f$, где ψ_c — антисимметричная волновая функция возбужденного состояния, ψ_f — волновая функция конечного состояния с асимптотой в виде произведения основного состояния водорода и линейной комбинации бесселевой и неймановской функций первого порядка (для вылетающего электрона). Вариационные параметры волновых функций и амплитуды найдены вариационным методом Хюлтена (Hulthèn L., Arkiv Mat. Astr. Tyo., 1948, **A35**, 25). Вероятность рассматриваемого процесса ($\sim 10^{12}$ сек.$^{-1}$), совпадающая по обоим методам, на 2 порядка меньше вероятности процесса автоионизации гелия. Согласно расчетам, электрон в ионе H^- связан по LS-связи. А. З.

57180. Вероятности оптических переходов побочных серий натрия. Андерсон Э. М., Буска З. А., Гринберг Р. О., Саулгожа А. К., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 4, 27—31

Вычисляются абс. значения вероятностей оптич. переходов $3^2P_{1/2,\,3/2} \rightarrow n^2D_{3/2,\,5/2}$ в первой побочной серии и переходов $3^2P_{1/2,\,3/2} - n^2S_{1/2}$ во второй побочной серии, а также вероятности переходов между различными возбужденными состояниями атома натрия. Вычисления проведены полуэмпирич. методом (Петрашень М. И., Аборенков И. В. Полуэмпирический метод расчета вероятностей оптических переходов для одновалентных атомов. М., 1954 г.). Радиальная волновая функция находится в виде асимптотич. ряда численным интегрированием ур-ния Шредингера с эксперим. значениями энергии и экранирующим потенциалом (Фок В. А., Петрашень М. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 1934, 4,295). Из приведенных табличных результатов видно, что вероятности переходов для обеих побочных серий натрия монотонно убывают с возрастанием возбуждения. А. З.

57181. Определение абсолютных концентраций атомов многокомпонентного дугового газа. Мель-

ченко В. С., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 5, 628—629

Автор показывает, что метод Прилежаевой (Тр. Сибир. физ.-техн. ин-та, 1949, 28, 83) для определения абс. конц-ий легко ионизируемых атомов в положительном столбе дуги постоянного тока применим и при более сложном составе дугового газа. Этот метод был экспериментально проверен для трехкомпонентного дугового газа, содержащего Zn, Mg и C. Полученные результаты находятся в соответствии с данными о летучести Zn и Mg. Ю. Е.

57182. **Структуры основных мультиплетов некоторых ионов редких земель. Джадд** (The structures of the ground multiplets of certain rare—earth ions. Judd B. R.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 2, 157—164 (англ.)

Обсуждаются причины систематич. нарушений правила интервалов Ланде для второй половины ряда редкоземельных элементов. Численным расчетом по ф-ле Араки (Araki G., Progr. Theoret. Phys., 1948, 3, 152, 262) показано, что магнитное спин-спиновое взаимодействие между 4 f-электронами слишком мало (в некоторых случаях в 50 раз меньше требуемого), чтобы объяснить имеющееся расхождение. Согласие с экспериментом может быть получено более точным расчетом спин-орбитальной связи — до 2-го приближения теории возмущений, учитывающего взаимодействие между мультиплетами. Поправка имеет вид $\Delta_J = aJ + bJ^3$. Численный расчет для Sm^{3+} (1180), Eu^{3+} (1360), Tb^{3+} (1720), Dy^{3+} (1920) и Ho^{3+} (2080 $см^{-1}$) приводит к заметному улучшению согласия между теорией и экспериментом (числа в скобках — значения коэфф. спин-орбитальной связи; для 4 f-электрона принимается радиальная собственная функция водородного типа). Приводится таблица положений нескольких возбужденных мультиплетов указанных ионов. В. У.

57183. **Структура Ta I. Клеф, Клинкенберг** (Structure of Ta I. Kleef Th. A. M. van., Klinkenberg P. F. A.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 489 (англ.)

Ответ на замечание, высказанное ранее (РЖХим, 1956, 34943). Авторы признают допущенную ошибку в работе (Van den Berg и др., Physica, 1952, 18, 221), но подчеркивают, что ошибка в матрицах энергии для $J = {}^3/_2$- и $J = {}^5/_2$-состояний конфигурации $5d^36s^2$ TaI оказывает малое влияние на конечные результаты по конц-ии состояний для этой конфигурации и что эти отклонения незначительны по сравнению с неточностями, которые вносятся пренебрежением конфигурационного взаимодействия d^2s^2 —d^4s и произвольностью выбора уровней при вычислении конфигурационных параметров. Н. Я.

57184. **Предварительное описание и анализ спектра полония. Чарльз, Хант, Пиш, Тимма** (Preliminary description and analysis of the spectrum of polonium. Charles G. W., Hunt D. J., Pish G., Timma D. L.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 10, 869—872 (англ.)

В области 1919—9375 А исследовался спектр P_0. В качестве источников света использовались безэлектродный разряд при 10, 30 и 400 *Мгц* и искра в закрытой камере. В спектре безэлектродного разряда обнаружено 139 линий, из которых 35 линий наблюдены также в искре; помимо этого, 13 линий зарегистрированы только в спектре искры. Для этих линий вычислены длины волн (точность определения длины волны $\pm$0,02А). 48 линий классифицированы и сведены к 24 энергетич. уровням P_0I. Из основной конфигурации $6p^4$ идентифицировано 4 уровня. Мультиплетные расщепления удовлетворительно совпадают с теоретич. значениями расщеплений, вычисленных при параметрах $F_2 = 1096$ $см^{-1}$ и $\zeta = 12\,379$ $см^{-1}$. Абс. величина самого низкого уровня 6 p^4 3 P'_2 равна 67980 $см^{-1}$, что соответствует величине 8,43 *в* для первого ионизационного потенциала P_0; оценка ионизационного потенциала производилась по методу Рассела (Russell H. N., J. Opt. Soc. America, 1950, 40, 618). Н. Я.

57185. **Изотопическое смещение в первом спектре атомарного лития. Хьюз** (Isotope shift in the first spectrum of atomic lithium. Hughes R. H.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1837—1839 (англ.)

С помощью интерферометра Фабри—Перо исследовалось изотопич. смещение в спектре LiI. Источник света — разрядная трубка с полым катодом. Разделенные изотопы лития имели обогащение Li^7 99,91 и Li^6 95,4%. Определены специфич. смещения для уровней $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4d$, $5s$ и $5d$. Наблюденные специфич. смещения приблизительно выражаются соотношениями: $+1{,}4\cdot10^{-1}$ ($см^{-1}$)$\times n_{эфф}^{-2,8}$ для s-уровней и $-6{,}4\cdot10^{-1}$ ($см^{-1}$)$\times n_{эфф}^{-2,5}$ для p-уровней, где $n_{эфф}=$ (постоянная Ридберга)$^{1/2}$ (величина терма)$^{-1/2}$. Сравнивая наблюденные величины специфич. смещения с вычисленными ранее (Hughes D. S., Eckart C., Phys. Rev., 1930, 36, 694), автор делает заключение, что для описания специфич. изотопич. эффекта приближение Хьюза — Эккарта для волновых функций не имеет достаточной точности. Все рассуждения проведены в предположении, что полное смещение в уровне обусловлено только нормальным и специфич. эффектами. Н. Я.

57186. **Изотопическое смещение и длины волн спектра кюрия. Конуэй, Мак-Лафлин** (Isotope shift and wavelengths of the curium spectrum. Conway John G., McLaughlin Ralph D.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 2, 91—93 (англ.)

С помощью 21-футового спектрографа с диффракционной решеткой (12 000 штрихов на *см*) в области 3050—5250 А измерялось изотопич. смещение на спектральных линиях Cm^{242} и Cm^{244} (обогащение каждого изотопа выше 90%). Зарегистрировано 183 линии, из которых на 148 линиях обнаружено изотопич. смещение. Изотопич. смещения имеют как положительное, так и отрицательное направление. Наибольшее смещение показывает линия 3784, 803 А (+1,31 $см^{-1}$). Некоторые из зарегистрированных линий не отмечались ранее (Conway, Moore, Crane, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1308). Н. Я.

57187. **Новое определение сверхтонких расщеплений водорода и дейтерия в основном состоянии. Куш** (Redetermination of the hyperfine splittings of hydrogen and deuterium in the ground state. Kusch P.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1188—1190 (англ.)

Методом атомного пучка измерено сверхтонкое расщепление $1^2S_{1/2}$-состояния водорода и дейтерия. Найдено, что $\Delta\nu(H) = (1420, 40573\pm0{,}00005)$ *Мгц*, $\Delta\nu(D) = (327, 384302\pm0{,}000030)$ *Мгц*. Эти результаты находятся в согласии с данными работы (РЖХим, 1955, 36623) и сильно отличаются от более ранних данных, полученных методом атомного пучка (Prodell A. G., Kusch P., Phys. Rev., 1952, 88, 184). Обсуждены возможные систематич. ошибки. Н. Я.

57188. **Сверхтонкая структура метастабильного атома водорода. Хеберле, Рейк, Куш** (Hyperfine structure of the metastable hydrogen atom. Heberle Juergen W., Reich Haskell A., Kusch P.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 2, 612—620 (англ.)

Описан новый метод магнитного резонанса атомного пучка, который применен для измерения сверхтонкого расщепления ($\Delta\nu$) $2^2S_{1/2}$-состояния атома водорода. Атомы водорода образуются в результате термич. диссоциации из молекулярного водорода. Из основного состояния атомы переводятся в метастабильное

состояние возбуждением электронными ударами. Далее пучок метастабильных атомов при пересечении магнитного поля ($H = 575$ *гс*) поляризуется, так как атомы с $m_J = -{}^1/_2$ переходят в другие состояния значительно быстрее, чем атомы с $m_J = +{}^1/_2$, и попадает в радиочастотное магнитное поле, где осуществляется резонанс. В магнитном анализаторе происходит тушение конечных состояний атомов, испытавших резонансные переходы. Оставшиеся метастабильные атомы (не подвергшиеся резонансу) улавливаются детектором. Уменьшение величины сигнала детектора в зависимости от изменяющейся радиочастоты характеризует интенсивность резонансных переходов. Определена величина сверхтонкого расщепления $\Delta\nu\,(2^2S_{1/2}) = 177\ 556{,}86 \pm 0{,}05$ *кгц*, что дает для $R_{эксп} = \Delta\nu\,(2^2S_{1/2})/\Delta\nu(1^2S_{1/2}) = (1/8)\,(1{,}0000346 \pm 0{,}0000003)$, где $\Delta\nu\,(1^2S_{1/2})$ определено ранее (см. пред. реф.) $\Delta R = R_{эксп} - R_{теор} = (1/8)(13 \pm 3)\cdot 10^{-7}$. Авторы полагают, что ΔR обусловлено квантовым электродинамич. эффектом. Н. Я.

57189. Ядерный электрический квадрупольный момент Na^{23}. Перл, Раби, Сеницкий (Nuclear electric quadrupole moment of Na^{23}. Perl M. L., Rabi I. I., Senitzky B.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 838—839 (англ.)

Методом резонанса атомного пучка (метод предложен Раби) измерена сверхтонкая структура возбужденных состояний Na^{23}: $3^2P_{1/2}$ и $3^2P_{3/2}$. Атомный пучок Na^{23} возбуждался интенсивным излучением натриевой разрядной лампы и одновременно на него накладывалось радиочастотное поле. Определена константа магнитного сверхтонкого взаимодействия терма $3^2P_{1/2}$: $a_{1/2} = 94{,}4 \pm 0{,}5$ *Мгц*. Для терма $3^2P_{3/2}$ определялась константа b квадрупольного электрич. взаимодействия. Ввиду того что переход $F = 1 \rightarrow F = 0$ не наблюдался (наблюдены переходы $F = 3 \rightarrow F = 2$ и $F = 2 \rightarrow F = 1$), имеются два возможных значения для b с ошибкой в 10%. Два соответствующих значения для квадрупольного момента: $Q = +0{,}11\cdot 10^{-24}$ *см*², $Q = -0{,}91\cdot 10^{-24}$ *см*². Некоторые дополнительные соображения позволяют предпочесть значение $Q = +0{,}11\cdot 10^{-24}$ *см*². Р. Ф.

57190. Определение электрических квадрупольных моментов ядер Rb^{85} и Rb^{87} посредством измерения высокочастотных переходов между подуровнями возбужденного $6^2P_{3/2}$-терма атомов Rb. Мейер-Беркхоут (Bestimmung der elektrischen Quadrupolmomente der Kerne Rb^{85} und Rb^{87} durch Messung der Hochfrequenzübergänge im angeregten $6^2P_{3/2}$-Term des Rb-Atoms. Meyer-Berkhout Ulrich), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 185—197 (нем.)

Методом двойного резонанса, детально описанным ранее (Brossel J., Kastler A., C. r. Acad. sci., 1949, **229**, 1213; Brossel J., Bitter F., Phys. Rev., 1952, **86**, 308; РЖХим, 1956, 34981) изучалась картина сверхтонкого расщепления возбужденного состояния $6^2P_{3/2}$ атомов двух изотопов Rb^{85} и Rb^{87}. Измерены следующие переходы: для Rb^{85} $\nu_{F=4-3} = 39{,}35 \pm 0{,}15$, $\nu_{F=3-2} = 20{,}67 \pm 0{,}20$; $\nu_{F=2-1} = 9{,}79 \pm 0{,}20$; для Rb^{87} $\nu_{F=3-2} = 86{,}95 \pm 0{,}15$ (*Мгц*). Из измеренных частот $\nu^{85}_{F=4-3}$, $\nu^{87}_{F=3-2}$, соотношения постоянных магнитного взаимодействия для состояния $6^2P_{3/2}$ $A^{87}/A^{85} = g^{87}_I/g^{85}_I = 3{,}388$ и соотношения постоянных квадрупольного взаимодействия $B^{85}/B^{87} = Q^{85}/Q^{87} = 2{,}0669$ вычислены частоты переходов для Rb^{85} $\nu_{F=3-2} = 20{,}8 \pm 0{,}4$, $\nu_{F=2-1} = 9{,}6 \pm 0{,}5$; и для Rb^{87} $\nu_{F=2-1} = 51{,}2 \pm 0{,}4$, $\nu_{F=1-0} = 23{,}6 \pm 0{,}3$ (*Мгц*). Определены постоянные для Rb^{85} и Rb^{86}: $A^{85} = 8{,}16 \pm 0{,}06$, $B^{85} = 8{,}40 \pm 0{,}4$; $A^{87} = 27{,}63 \pm 0{,}1$, $B^{87} = 4{,}06 \pm 0{,}2$ *Мгц*. Величины квадрупольных моментов определялись по ф-ле, полученной ранее (Davis L. и др., Phys. Rev., 1949, **76**, 1076): $Q = (B/A)(4g_I\mu^2_B/1836e^2) \times [L(L+1)/(2J-1)J]\,(\varkappa/\sigma)$, где $\varkappa$ и σ — релятивистские поправки. Квадрупольные моменты без поправки Штернхеймера равны: $Q(Rb^{85}) = +(0{,}29_5 \pm 0{,}02)\cdot 10^{-24}$ *см*² и $Q(Rb^{87}) = +(0{,}14_3 \pm 0{,}01)\cdot 10^{-24}$ *см*². Н. Я.

57191. Сверхтонкие расщепления и сверхтонкие аномалии в ${}^2P_{1/2}$-состоянии Ga^{69}, Ga^{71}, Tl^{203} и Tl^{205}. Лурио, Проделл (Hfs separations and hfs anomalies in the, ${}^2P_{1/2}$ state of Ga^{69}, Ga^{71}, Tl^{203}, and Tl^{205}. Lurio A., Prodell A. G.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 79—83 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке измерены сверхтонкие расщепления основных состояний ${}^2P_{1/2}$ атомов галлия и таллия: $\Delta\nu\,(Ga^{69}) = (2677{,}9875 \pm 0{,}0010)$, $\Delta\nu\,(Ga^{71}) = (3402{,}6946 \pm 0{,}0013)$, $\Delta\nu\,(Tl^{203}) = (21\,105{,}447 \pm 0{,}005)$ и $\Delta\nu\,(Tl^{205}) = (21\,310{,}835 \pm 0{,}005)$ *Мгц*. Сравнивая отношение ядерных магнитных моментов изотопов Ga (РЖХим, 1956, 28162) с измеренным отношением сверхтонких расщеплений основных состояний атомов этих же изотопов, получена эксперим. величина аномалии сверхтонкой структуры: $\Delta_{эксп}\,(Ga) = (0{,}00062 \pm 0{,}00023)\%$. Теоретич. величина чистого ${}^2P_{1/2}$-состояния $\Delta_{теор}\,(Ga) = 0{,}0012\%$. Теоретич. величина аномалии вычислялась по соотношению $\Delta_{теор} = [\Delta_{LP}(1) - \Delta_{LP}(2)] \times [1 - \Delta_{LP}(1)]^{-1}$, где $\Delta_{LP} = (W^0_s - W_s)/W^0_s$ (W^0_s — сверхтонкое расщепление, подсчитанное для точечного ядра, W_s — сверхтонкое расщепление для ядра с распределенным зарядом и моментом). Символы (1) и (2) относятся к изотопам, причем изотоп (1) тяжелее изотопа (2). Предполагается, что расхождение в величинах $\Delta_{эксп}$ и $\Delta_{теор}$ для Ga обусловлено примесью к основному состоянию ${}^2P_{1/2}$ высоких S-состояний. Сравнивая отношение ядерных магнитных моментов изотопов Tl (РЖХим, 1955, 18171) с измеренным отношением расщеплений основных состояний атомов Tl, получено $\Delta_{эксп} = (0{,}0105 \pm 0{,}00015)\%$; $\Delta_{теор} = 0{,}095\%$. В этом случае наблюдается хорошее совпадение теории с экспериментом, поскольку аномалия сверхтонкого расщепления ${}^2P_{1/2}$-состояния Tl менее чувствительна к примесям высоких S-состояний. Н. Я.

57192. Сверхтонкая структура Ag и Au, исследованная методом магнитного резонанса в атомных пучках. Уэссел, Лю-Синь (Hyperfine structures of silver and gold by the atomic beam magnetic resonance method. Wessel Günter, Lew Hin), Phys. Rev., 1953, **92**, № 3, 641—646 (англ.)

Исследованы тонкая структура и g-фактор основных состояний Ag и Au. Измерения дали следующие результаты: $|\Delta\nu\,(Ag^{107})| = 1712{,}56 \pm 0{,}04$ *Мгц*, $|\Delta\nu\,(Ag^{109})| = 1976{,}94 \pm 0{,}04$ *Мгц*, $g_J\,(Ag)\,|\,g_J\,(Cs) = 0{,}99987 \pm 0{,}00010$, $|\Delta\nu\,(Au^{197})| = 6107.1 \pm 1{,}0$ *Мгц*, $g_J\,(Au)/g_J\,(Cs) = 1{,}00081 \pm 0{,}00005$. Р. Ф.

57193 Д. Механизм спектрального возбуждения ионов металлов при помощи нового температурного источника. Коллье р (The mechanism of spectral excitation of metallic ions by a new high temperature source. Collier Herman Edward, Jr. Doct. diss., Univ. Lehigh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1504 (англ.)

Описаны основные результаты диссертации, посвященной исследованию спектров в стандартных пламенах $C_2H_2 + O_2$ и $H_2 + O_2$, а также в пламени $H_2 + F^2$. Соли Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cu, Fe, Co, Ni, Cr и Mn, растворенные в воде, возбуждаются сильнее

в пламени $H_2 + F_2$, чем в стандартных источниках. Изучалось возбуждение солей Li, Na, Mg, Ca, Sr, Al и Cu, растворенных в различных органич. р-рителях. В стандартных источниках в случае органич. р-рителей спектры более интенсивны и более богаты линиями, чем в случае водн. растворов. Перечисляются явления, играющие основную роль при возбуждении пламенем. Н. Я.

См. также: 57355

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

57194. **Современная структурная химия. Паулинг** (Modern structural chemistry. Pauling Linus), Science, 1956, **123**, № 3190, 255—258 (англ.) См. РЖХим, 1956, 3029.

57195. **Применение метода параметров Стокса для квантовомеханического расчета поляризации. Фано** (A Stokes — parameter technique for the treatment of polarization in quantum mechanics. Fano U.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 121—123 (англ.)

Дан способ, позволяющий применить метод параметров Стокса в квантовой механике. Поляризация вычисляется при этом с помощью матриц Паули. А. З.

57196. **Гибридизация связей и строение карбонилов металлов. Кейбл, Шилайн** (Bond hybridisation and structure in the metal carbonyls. Cable Joe W., Sheline Raymond K.), Chem. Revs., 1956, **56**, № 1, 1—26 (англ.)

Обзор. Библ. 91 назв. М. П.

57197. **Электронные энергетические уровни этилена. Спонер, Лёвдин** (Les niveaux d'énergie électronique dans l'éthylène. Sponer H., Löwdin P. O.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 7—8—9, 607—611 (франц.)

Вычисляются энергетич. уровни этилена в двухэлектронном приближении с учетом наличия 1*s*-электронов и с атомными функциями самосогласованного поля для С. Гамильтониан системы H состоит из 3 частей: $W + \Sigma_i H_i + \Sigma'_{ik} G_{ik}$ $(i, k = 1,2)$, где W включает в себя кулоновское взаимодействие ядер, 1*s*- и σ-электронов; H_i — полная энергия π-электрона в поле ядра и σ- и 1*s*-электронов; G_{ik} — кулоновское отталкивание π-электронов $e^2/2r_{ik}$. Энергия системы имеет вид: $E = W + \Sigma_{j'} (j' |H| j') + \Sigma_{j'k'} (j'k' |G| j'k') - (j'k' |G| k'j')$; суммирование производится только по занятым уровням. Если антисимметризованная волновая функция системы Ψ составлена из МО $\psi_{j'}$, которые в свою очередь есть линейные комбинации АО φ_μ: $\psi_j = \Sigma_\mu C_{\mu j} \varphi_\mu$, то выражение для энергии принимает следующий вид: $E = W + \Sigma_{\alpha\beta} R_{\beta\alpha} (\alpha | H | \beta) + \Sigma_{\alpha\beta} \Sigma_{\gamma\delta} R_{\beta\alpha} R_{\delta\gamma} (\alpha\gamma | G | \beta\delta) - \Sigma_{\alpha\beta} \Sigma_{\gamma\delta} [R^+_{\beta\alpha} R^+_{\delta\gamma} + R^-_{\beta\alpha} R^-_{\delta\gamma}] (\alpha\gamma | G | \delta\beta)$. Матрицы R, R^+ и R^- выражаются через коэффициенты $C_{\mu\nu}$ и интегралы неортогональности атомных орбит следующим образом: $R^+ = \Delta^{-1/2} Q^+ \Delta^{-1/2}$; $R^- = \Delta^{-1/2} Q^- \Delta^{-1/2}$; $R = R^+ + R^-$; $Q^+_{\mu\nu} = \Sigma_j^{\text{спин}+} C_{\mu j} C^*_{\nu j}$; $Q^-_{\mu\nu} = \Sigma_j^{\text{спин}-} C_{\mu\nu} C^*_{\nu j}$; $\Delta_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu \varphi^*_\nu d\tau$. Для этилена атомные орбиты φ_μ есть 2*pz*-орбиты двух атомов С. Вычислены матрицы Q и R для четырех энергетич. уровней этилена и приведены явные выражения для энергии этих уровней. Численные результаты (в *эв*) при угле $\chi = 0°$ (плоская молекула): $E_1 (A_{1g}) 0$; $E_2 (^3B_{3u})$ 4,4; $E_3 (^1B_{3u})$ 12,3; $E_4 (A_{1g})$ 16,8; при угле $\chi = \pi/2$: E_1 2,7; E_2 2,7; E_3 10; E_4 10. Приведен график зависимости энергии четырех уровней от угла внутреннего вращения χ. Э. Б.

57198. **Электронный спектр иона циклогептатриенила (тропилия). Меррел, Лонге-Хиггинс** (Electronic spectrum of the cycloheptatrienyl (tropylium) ion. Murrell J. N., Longuet-Higgins H. C), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2347—2348 (англ.)

В самосогласованном варианте метода МО рассчитаны энергии переходов в возбужденное состояние иона тропилия (I). В качестве МО использовались функции $\Psi_i = (1/\sqrt{7}) \Sigma \exp (i r Q) \Phi_r$, где $i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. В основном состоянии 3 пары электронов **I** расположены на уровнях $i = 0, \pm 1$. Низшие возбужденные состояния осуществляются при переходе электрона с орбиты $\psi_{\pm 1}$ на орбиту $\psi_{\pm 2}$. Теоретически возможны 2 возбужденных состояния этого типа с симметрией соответственно E'_1 и E'_3, причем второй переход запрещен правилами отбора. Для энергии переходов получены соответственно значения 6,36 и 4,33 *эв*, из которых второе хорошо согласуется с наблюдаемой слабой полосой **I** в ближней УФ-области, соответствующей энергии перехода 4,51 *эв* (РЖХим, 1955, 9419). В. А.

57199. **Электронные состояния П-хинодиметана. Танака** (p-キノジメタンの電子狀態. 田中郁三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 218—222 (япон.)

Выполнены расчеты уровней энергии *п*-хинодиметана в обычном методе МО (метод 1) и в его самосогласованном варианте (Parr R. G., Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1338) (метод 2). Найдено, что значение энергии перехода A_{1g} B_{3u}, полученное по методу 2 (~4,54 *эв* или ~ 2720 А в спектре), лучше согласуется с эксперим. данными (полосы ~2700—2800 А), хотя волновые функции, полученные по методам 1 и 2, мало отличаются друг от друга. Из расчета следует, что π-электроны групп CH_2 несколько оттянуты к атомам углерода 1 и 4 бензольного кольца. В. А.

57200. **Исправление к статье «Несколько теорем о взаимных поляризуемостях атомов и связей в сопряженных молекулах». Джаффе** (Erratum. Jaffé H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2206 (англ.) См. РЖХим, 1956, 12105.

57201. **Электронные уровни свободных радикалов. Шварц Б. Н., Дяткина М. Е.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 442—452

Методами валентных схем (ВС) и антисимметризованных молекулярных орбит (АСМО) рассчитаны электронные уровни свободных радикалов фенилметила (**I**), винилметила (**II**), дивинилметила (**III**) и тривинилметила (**IV**). По методу ВС для энергий электронных переходов найдено: **I** $A_1 \rightarrow A_1$ (разрешен с *y*-компонентой) 1,66 *a*; $A_1 \rightarrow B_2 (x)$ 2,07 *a*; **II** $A_1 \rightarrow B_2(x)$ 2*a*; **III** $A_1 \rightarrow B_2 (x)$ 1,442 *a*; **IV** $A'_1 \rightarrow E' (x, y)$ 1,50 *a*; переходы $A'_1 \rightarrow A'_1$; $A'_1 \rightarrow A'_2$ запрещены. По методу АСМО: **I** 3,78; 3,81; 4,18; 5,01 и 5,25 *эв*; **II** 3,53 и 8,96 *эв*; **III** 2,57; 4,19; 5,39 и 9,86 *эв*; **IV** 1,92; 4,45; 5,40 и 8,56 *эв*. Отмечено, что у радикалов с $n + 1$ π-электронами энергии первого перехода меньше, чем у молекул с n и с $n + 2$ и даже с $n + 4$ электронами, что объясняет окраску радикалов типа трифенилметила. поскольку уже **I** должен быть слегка окрашен. При переходе **II**→**III**→ → **IV** должен наблюдаться батохромный сдвиг. М. Д.

57202. **Расчет влияния одной или нескольких метильных групп на спектр сопряженного углеводорода по методу молекулярных орбит. Масс** (Calcul par la méthode L. C. M. O. de l'effet d'un ou plusieurs méthyles sur le spectre d'un hydrocarbure conjugué. Masse Jean-Léon), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 5, 240—242 (франц.)

Вычислено смещение энергетич уровней в зависимости от числа замещающих метильных групп в сопряженном углеводороде. Кулоновский интеграл атома С метильной группы α_{C_1} считается равным кулоновскому

интегралу атомов C_0 основной цепи (кольца). Атомы H рассматр. как один атом — H_3 и $\alpha_{H_3} = \alpha_{C_0}$. Резонансные интегралы равны $\beta_{C_0C_1} = \beta_{C_0C_0}$, $\beta_{C_1H_3} = b\beta_{C_0C_0}$; $\beta_{C_0C_0} = 30\,200$ *см*$^{-1}$ найдено из значения длины волны 1-го максимума поглощения пирена (3 720 A). Параметр $b = 3{,}584$ найден из длины волны первого максимума поглощения 3-метилпирена (3 760 A). Волновая функция метилзамещенного соединения R — CH_3 ищется в виде линейной комбинации nMO исходного соединения R—H Φ_j (n — число атомных π-орбит R — H) с двумя MO CH_3 χ_{n+1} и χ_{n+2}: $\Phi = \Sigma_{j=1}^{n} a_j\Phi_j + \Sigma_{j=n+1}^{n+2} a_j\chi_j$, Φ_j в свою очередь есть линейная комбинация n атомных π-орбит: $\Phi_j = \Sigma_{k=1}^{n} C_{jk}\psi_k$, $\chi_j = C_{j,n+1}\psi_{n+1} + C_{j,n+2}\psi_{n+2}$, где ψ_{n+1} — AO атома C_1, а ψ_{n+2} — AO «атома» H_3. Пользуясь упрощенным методом расчета, изложенным ранее (Dewar J. S., Proc. Cambridge Philos. Soc., 1949, **45**, 638), авторы получают для определения $n + 2$ энергетич. уровней E_j' RCH_3 следующее ур-ние: $y^2 - y\Sigma_{i=1}^{n} C_{jr}^2/(y - y_1) - b^2 = 0$, где $y = (\alpha_C - E_j')/\beta_{CC}$. Если пренебречь величинами порядка $(E_j - E_j')^2/\beta_{CC}^2$ и выше, то решение ур-ния имеет следующий вид: $y_j' \approx y_j + y_j C_{jr}^2/[(y_j)^2 - b^2 - C_{jr}^2 - y_j\Sigma' C_{jr}^2/(y_j - y_i)]$. Приведены результаты аналогичного расчета для ди- и триметилзамещенных. Приведены результаты расчета длин волн первых максимумов поглощения разных метилпроизводных пирена (в A, в скобках опытные данные): 1-метил- 3746 (3748); 4-метил- 3740 (3720); 3,8-диметил- 3800 (3800); 3,10-диметил -3800 (3800); 3,8 10-триметил -3780 (3761). Э. Б.

57203. Изучение возмущения резонанса π-электронов препятствиями в центре полиметиновых молекул в приближении металлической модели. Теория спектров ионов малахитового зеленого, гидрола Михлера и Биндшедлеровского зеленого. Н и к и т и н (Étude de la perturbation de la résonance des électrons π-par un empechement au centre de molécules polymethines dans l'approximation du modèle métallique. Theorie des spectres des ions du vert malachite, de l'hydrol de Michler et du vert de Bindschedler. N i k i t i n e S.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1953, **50**, № 6, 407—414 (франц.)

Принятое в предыдущих работах приближение (J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1950, **47**, 613; 1951, **48**, 37; 1952, **49**, 175) недостаточно для расчета спектров малахитового зеленого (**I**), гидрола Михлера (**II**) и двух ионов Биндшедлеровского зеленого (**III** и **IV**), которые отличаются от аналогичных розамина (**V**), пиронина (**VI**) и ионов метиленового голубого (**VII**) и (**VIII**) возможностью вращения частей около центрального атома. Это рассматривается как возмущение у центра цепи. Для учета этого возмущения предлагается модификация ранее развитой теории. Рассматривается потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками, длина цепи L одинакова для возмущенных молекул **I—IV** и соответствующих им невозмущенных молекул **V—VIII**, но потенциальный ящик возмущенных молекул включает потенциальный барьер ширины a и высоты V_0 у центра цепи. Результаты расчета зависят от параметра $\delta = (2m/h^2)V_0\ a$. Когда $\delta \to \infty$, уровни энергии для каждой из двух частей молекулы длины $L/2$ равны: $E_k = [h^2k^2/8m \times (L/2)^2]$ (k=1, 2, 3 ...). Две части молекулы независимы. Если δ велико, но не бесконечно, антисимметричные уровни энергии $E_{a(k)} = (h^2k^2/8mL^2)$ (k = 2, 4...) не изменяются; симметричные уровни энергии возмущены: $E_{s(k)} = (h^2k^2/8mL^2)\ (1-\varepsilon)^2(k = 2,4,6...)$, где малая величина $\varepsilon = (2/\delta(L/2))2$. Когда $\delta = 0$ (молекула не возмущена), $E_k = (h^2k^2/8\ mL^2)$ (k = 1, 2,3...). Когда $\delta \neq 0$, но мало, антисимметричные уровни не изменяются: $E_{a(k)} = (h^2k^2/8mL^2)$ (k = 2, 4,6...). Симметричные уровни возмущены: $E_{s(k)} = (h^2k^2/8mL^2) + \Delta E_\delta$ (k = 1,3,5...), где $\Delta E_\delta = (2\delta/L)\ (k^2/2m)$. Если верхний заполненный уровень E_f молекулы симметричен, длина волны λ первого перехода увеличивается по сравнению с соответствующим переходом в невозмущенной молекуле. Если уровень E_f антисимметричен, длина волны λ первого перехода уменьшается в возмущенной молекуле. Положение УФ-полос в возмущенных и невозмущенных молекулах должно быть одинаково, поскольку эти полосы соответствуют переходам между уровнями одинаковой симметрии. Теория применяется для интерпретации и расчета спектров молекул **I—IV** и для сравнительной характеристики спектров молекул **I—IV** и **V—VIII**. Приведены схемы уровней. Р. Ф.

57204. Электронная структура и химическая реакционноспособность парабензохинонов. П а о л о н и (Structure électronique et réactivité chimique des p. benzoquinones. P a o l o n i L e o n e l l o), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 7—8, 385—389 (франц.)

По методу MO вычислены индексы свободной валентности и энергии поляризации при электрофильном, нуклеофильном и радикальном замещении для n-бензохинона (**I**) и его моно- и диалкильных производных. При расчете кулоновский интеграл атома кислорода a_0 считался равным $a_C + 1{,}2\ \beta$, где a_C — кулоновский, β—резонансный интегралы для бензола, $\beta_{C=O}$ считалось равным 2 β. Изменение a_C из-за примыкающего заместителя принималось за —0,1 β. При расчетах, относящихся к 2,6-дизамещенным, пришлось учесть возмущение резонансного интеграла связи C=O ($\delta\beta_{17} = 0{,}1\ \beta$), так как в противном случае реакционная способность 2,6-дизамещенных получалась резко завышенной по сравнению с остальными в-вами. Получены следующие индексы свободной валентности: **I** 0,5296, 2R-**I** (**II**) атом 3 0,5233, 5 0,5306, 6 0,5291; 2, 3-R_2-**I** (**III**) атомы 5 и 6 0,5301; 2,5-R_2-**I** (**IV**) атомы 3 и 6 0,5229; 2,6 R_2-**I** (**V**) атомы 3 и 5, 0,5205. Вычислены порядки связей C = O P_{1-7} и P_{1-8} и плотности зарядов у атомов O: q_7 и q_8; **I** $P_{17} = P_{18}$ =0,8560, $q_7 = q_8$ = 1,3070; **II** P_{17}= 0,8571, P_{18}= 0,8532, q_7 = 1,036, q_8 = 1,3136; **III** $P_{17} = P_{18}$= 0,8575, $q_7 = q_8$= 1,3036; **IV** $P_{17} = p_{18}$ =0,8552, $q_7 = q_8$= 1,3103; **V** P_{17}= 0,8640; сопряжение более далекой от заместителя связи C = O с кольцом возрастает, более близкой — уменьшается. Двойное замещение в положениях 2,3 ослабляет сопряжение, в 2,5 — усиливает. Реакционная способность карбонильной группы возрастает с уменьшением порядка связи C = O, кроме того, на нее оказывает влияние сам заместитель. Вычислено влияние метильных групп на значение частоты первого перехода $N \to V$. Кулоновский интеграл атома C метильной группы считался равным a_C, группа H_3 рассматривалась как один атом, $a_{H_3} = a_C$— 0,2 β; $\beta_{C-H_3} = 2\ \beta$, $\beta_{C-CH_3} = 0{,}7\ \beta$. Результаты (в β, в скобках приведены опытные данные в *см*$^{-1}$): **I** 1,2252 (35 600), **II** 1,1605 (32 450), **III** 1,0958 (33 000 и 32 450); **IV** 1,0958 (32 800); **V** 1,1181 (33 000). Э. Б.

57205. Стягивание орбит в теории металлических комплексов. К р е й г (Orbital contraction in the theory of metal complexes. C r a i g D. P.), Revs Pure and Appl. Chem., 1954, **4**, № 1, 4—14 (англ.)

Анализируя ковалентное описание комплексов металлов, автор показывает, что использование слейтеровских AO свободного центрального атома приводит,

в противоречии с опытом, к заключению об энергетич. невыгодности гибридизации с *d*-электронами в комплексах, образованных с участием внешних орбит. На простой модели показано, что внешние электронные орбиты центрального атома стягиваются (растет их эффективный заряд) под влиянием аддендов, причем это стягивание растет с растущей электроотрицательностью аддендов и с уменьшением расстояния до них. Увеличение эффективного заряда внешних орбит благоприятствует их гибридизации. Этот эффект, имеющий место во «внешних» комплексах, сопоставляется с индуктивным эффектом в органич. химии. «Внутренние» комплексы стабилизируются другим механизмом, аналогичным мезомерному эффекту. Н. Г.

57206. **Изображение мезомерии галогенов с помощью молекулярных орбит. Теддер, Хенне** (Expression en orbitales moléculaires de la mésomérie des halogènes. Tedder John M., Henne Albert L.), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 7, 695—696 (франц.; рез. голл., англ., нем.)

Авторы предлагают описывать строение винил- и арилгалогенидов путем учета перекрывания *p*-орбиты атома Hal и π-орбит двойной связи или бензольного кольца. М. Д.

57207. **Строение и расчет энергии связи газообразных димеров галогенидов щелочных металлов. О'Конский, Хигути** (Structure and calculation of the binding energy of gaseous alkali halide dimers. O'Konski Chester T., Higuchi William I.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1175—1176 (англ.)

Получены выражения для энергии димеров галогенидов щел. металлов, учитывающие электростатич. и индуцированное дипольное взаимодействие ионов и взаимодействие индуцированных диполей. В качестве модели в расчете, ввиду преобладания электростатич. взаимодействия, избрана плоская конфигурация с симметрией D_{2h}. Конкретные вычисления дали для энергии димеризации NaCl величину —1,86 *эв*. В. А.

57208. **Стереохимия и валентные состояния никеля. Нюхольм Р. С.,** Успехи химии, 1956, **25**, № 3, 329—367

См. РЖХим, 1955, 1950.

57209. **Масс-спектры CuCl, CuBr и CuJ. Розенсток, Сайтс, Уолтон, Болдок** (Mass spectra of CuCl, CuBr, and CuJ. Rosenstock H. M., Sites J. R., Walton J. R., Baldock Russell), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2442 (англ.)

При ионизации CuX электронами с энергией 75 *в* обнаружены Cu^+, Cu_2^+, Cu_3^+, CuX^+, Cu_2X^+, $Cu_2X_2^+$, $Cu_3X_2^+$, $Cu_3X_3^+$ (I) для X = Cl, Br, J; Cu_3X^+, $Cu_4X_3^+$, $Cu_4X_4^+$ для X = Cl, Br; $Cu_3X_4^+$, $Cu_4X_2^+$ для X = Cl; $Cu_2Bu_3^+$. Преобладают ионы I. При последовательном испарении наблюдалось образование $Cu_nBr_mCl_l^+$. Для I предполагается структура в виде 6-членного кольца. Образование полимеров объясняет небольшую энтропию испарения CuCl и CuBr. С. С.

57210. **Потенциал ионизации свободного радикала HO_2 и энергия разрыва связи H—O_2. Фонер, Хадсон** (Ionization potential of the free HO_2 radical and the H—O_2 bond dissociation energy. Foner S. N., Hudson R. L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1364—1365 (англ.)

Экспериментально определены потенциал ионизации свободного радикала HO_2 и потенциал появления иона HO_2^+ в масс-спектре H_2O_2, которые оказались соответственно равными 11,53 ± 0,1 и 15,41 ± 0,1 *эв*. Используя эти величины и значение 5,92 *эв* для теплоты процесса $2H + O_2 \rightarrow H_2O_2$, авторы вычислили энергию разрыва связи H — O_2 в свободном ридикале HO_2, которая оказалась равной 2,04 ± 0,1 *эв*, или 47 ± ±2 *ккал/моль*. Свободные радикалы HO_2 получались при взаимодействии H_2O_2 с продуктами разложения воды в разряде при давл. 0,5 *мм* рт. ст. Предполагаемая р-ция образования HO_2 : $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O + 30$ *ккал/моль*. В. Т.

57211. **Восстановление этилендвухлористой платины дейтерием. Масс-спектры дейтерированных этанов. Флинн, Халберт** (The reduction of ethylene platinous chloride with deuterium; the mass spectra of deuterated ethanes. Flynn Joseph H., Hulburt Hugh M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3396—3400 (англ.)

Сравнение эксперим. данных с вычисленными показывает, что максимум 14 *m/e* масс-спектра этана обусловлен, главным образом, ионом $C_2H_4^{2+}$. Этот ион, по-видимому, образуется удалением двух атомов водорода от одного и того же атома углерода, тогда как $C_2H_4^+$ — удалением атомов водорода от каждого из атомов углерода. При восстановлении твердой этилендвухлористой платины (I) дейтерием при —22,0° образуются все этаны от C_2H_6 до C_2D_6. К двойной связи дейтерий несимметрично не присоединяется. При бромировании I при комнатной т-ре образуется $PtCl_2Br_2C_2H_4$, при т-ре 61° образуется симметричный дибромид этилена. А. З.

57212. **Сопряжение в системе нафталина. I. Кислотность нитронафтолов. Шрейбер, Кеннеди** (Conjugation in the naphthalene system. I. Acidity of nitronaphthols. Schreiber Kurt C., Kennedy Mary Claire), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 153—155 (англ.)

Из данных потенциометрич. титрования соединений в 48%-ном р-ре спирта в воде, а также из спектрофотометрич. данных найдены константы диссоциации при 25° (рK_a): фенол 10,92; *м*-нитрофенол 9,25; 1-нафтол 10,69; 4-нитро-1-нафтол 5,36; 5-нитро-1-нафтол 9,25; 6-нитро-1-нафтол 9,60; 3-фенантрол 10,63; 9-нитро-3-фенантрол 9,08. Результаты показывают, что нитрогруппа в положении 4 в 1-нафтоле обладает более кислыми свойствами, чем в пара-положении в феноле. Группа NO_2 в положении 5 в 1-нафтоле оказывает лишь индуктивное действие. По мнению авторов, в рассмотренных соединениях нафталинового типа нет заметного резонанса с участием структур с сопряжением двух колец. А. З.

57213. **Вычисление моментов перехода гармонических полос двухатомной молекулы как функции постоянных ангармоничности. Гамо** (Calcul des moments de transition des bandes harmoniques d'une molécule diatomique, en fonction des constantes anharmoniques. Gamo Itaru), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 22, 1557—1558 (франц.)

С помощью теории возмущений вычислены моменты перехода для двухатомной молекулы до девятого члена. В ф-ле $U = (1/2)k(\Delta r)^2 + a(\Delta r)^3 + b(\Delta r)^4 + \ldots$ члены $a(\Delta r)^3 + b(\Delta r)^4$ рассматривались как возмущение первого порядка, а членами более высоких степеней пренебрегали. Е. П.

57214. **Идентификация системы полос $B(^2\Sigma^+)$—$A^2\Sigma^+$ в OH и OD. Барроу, Дауни** (The identification of a band system, $B(^2\Sigma^+)$—$A^2\Sigma^+$, in OH and OD. Barrow R. F., Downie A. R.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 2, 178—180 (англ.)

Показано, что система полос в области 4200—6000 A, обнаруженная ранее (Schüler H., Woeldike **A.**, Phys. Z., 1943, **44**, 435) при разряде в атмосфере водяных паров, принадлежит переходу $B(^2\Sigma^+)$ — $A^2\Sigma^+$ в OH. Приведены заново определенные вращательные по-

стоянные (с учетом центробежного растяжения) OH и OD для указанной системы. В. Д.-К.

57215. Молекула CN в спектре Солнца. Новая попытка идентификации с помощью сравнения полос циана в фиолетовой области с длинами волн солнечного спектра по «предварительной таблице Роуланда». Женар, Вейнард (Das CN-Molekul im Spectrum der Sonne. Neuidentifizierung durch Vergleich der violetten Cyanbandem mit den Wellenlängen des Sonnenspektrums nach «Rowlands preliminary table». Genard J., Weinard J.), Ann. astrophys., 1955, **18**, № 5, 329—333 (нем.; рез. франц., русс.)

Проведены новые измерения системы полос CN в фиолетовой области. На основании сравнения с длинами волн линий поглощения солнечного спектра в области 4607—4450 A (последовательность 0,2) восемь солнечных линий приписаны CN. В области 4217—4022 A (последовательность 0,1) удалось заново идентифицировать в солнечном спектре 45 линий CN и подтвердить правильность такой трактовки для 16 других. В этой же области отмечена малая вероятность отождествления с CN 52 линий, отмеченных в таблицах Роуланда как CN и CN(?). Аналогичные сопоставления сделаны для последовательностей 0,0 и 1,0. В. Д.-К.

57216. Новые измерения и анализ полос CN в фиолетовой области. Вейнард (Neuvermessung und Analyse der violetten CN-Banden. Weinard J.), Ann. astrophys., 1955, **18**, № 5, 334—353 (нем.; рез. франц., русс.)

Заново измерены длины волн линий системы полос $CN(B^2\Sigma - A^2\Sigma)$ в фиолетовой области. В полосах 0,2; 1,3; 0,1; 1,2; 2,3; 0,0; 1,1; 2,2; 3,3 P-ветвь прослежена до J=50—60. Вычислены новые значения вращательных постоянных. В. Д.-К.

57217. Инфракрасный спектр LiH. Клемперер (Infrared spectrum of LiH. Klemperer W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2452 (англ.)

ИК-спектр LiH наблюдался в области 1500—970 *см*$^{-1}$. В спектре полосы 0,1 разрешены линии P-ветви от J=0 до J = 21 и линии R-ветви от J = 1 до J = 12. Разница в частотах линий, наблюденных и вычисленных по константам Кроуфорда и Йоргенсона (Герцберг. Спектры двухатомных молекул. М., Изд-во ин. лит.), не превышает ошибок измерений (3 *см*$^{-1}$). Длина излучающего слоя, повидимому, не превышала 20 *см*, а давление LiH было не менее 10 *мм* рт. ст. Найдено значение D_0^0(LiH)⩾56 *ккал/моль*. Константа равновесия р-ции 2Li + H_2 = 2 LiH при 1400° K и указанных выше условиях оказывается 1/200 *атм*. В. Д.-К.

57218. Спектр поглощения фтора. Стёйненберг, Вогел (The absorption spectrum of fluorine. Steunenberg Robert K., Vogel Richard C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 901—902 (англ.)

Исследован спектр поглощения газообразного F_2 в области 2100—8000 A. Обнаружен один широкий пик при 2845 ± 5 A с пропусканием 6,00 *л/моль см*. Закон Бера выполняется в области давл. 50—760 *мм*. Повышение т-ры до 100° не вызывает изменений в спектре. Спектр согласуется со светложелтым цветом газа. М. П.

57219. Изучение передачи энергии с помощью кинетической спектроскопии. I. Получение колебательно возбужденного кислорода. Липском, Норриш Траш (The study of energy transfer by kinetic spectroscopy. I. The production of vibrationally excited oxygen. Lipscomb F. J., Norrisch R. G. W., Thrush B. A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A 233**, № 1195, 455—464 (англ.)

При быстром фотолитич. разложении двуокиси хлора или двуокиси азота в атмосфере инертного газа молекулы O_2 оказываются возбужденными вплоть до 8-го колебательного уровня основного электронного состояния. При изучении кинетики этих двух систем найдено, что получение возбужденных молекул кислорода происходит по р-циям $O + NO_2 = NO + O_2^*$ и $O + ClO_2 = ClO + O^*$. Этот способ может быть использован для изучения передачи и потери колебательной энергии вследствие столкновений. Приводятся предварительные данные по эффективности дезактивации различными молекулами (N_2, CO_2, ClO, ClO_2, Ar, NO_2). Оказывается, что энергия отбирается наиболее эффективно либо в случае, когда частота колебаний дезактивирующей молекулы близка к таковой для O_2, или в случае свободных радикалов. Последнее, повидимому, обусловлено взаимодействием неспаренных электронов молекулы O_2 и радикала. В. Д.-К.

57220. Спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных ионах. Мак-Дауэлл, Фрост (Spin-orbital interactions in molecular ions. McDowell C. A., Frost D. C.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 173—174 (англ.)

Молекулы или ионы с нечетным числом электронов должны иметь дублетное основное состояние, расщепляющееся вследствие спин-орбитального взаимодействия. Энергетич. разница между компонентами дублета обычно мала и ее удается наблюдать лишь для молекул с тяжелыми атомами, у которых электрон преимущественно локализован в поле последних, поскольку величина расщепления растет пропорционально Z^4. Так в спектрах CH_3J и CH_3Br наблюдалось по две ридберговских серии, сходящихся, согласно интерпретации Малликена (Mulliken R. S., Phys. Rev., 1935, **47**, 413) к компонентам дублета $^2E_{3/2}$ и $^2E_{1/2}$ ионов CH_3J^+ и CH_3Br^+. Найденные величины расщепления (соответственно $0{,}62_7$ и $0{,}31_4$ *эв*) хорошо согласуются с полученными авторами масс-спектроскопич. методом значениями 0,59 ± 0,05 и 0,32 ± 0,04 *эв*. В. А.

57221. О спектрах испускания органических соединений, возбужденных электронным ударом в тлеющем разряде. II. Шюлер, Рейнебек (Über die Emissionsspektroskopie organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstossanregung in der Glimmentladung. II. Schüler H., Reinebeck L.), Spectrochim. acta, 1954, **6**, № 4, 288—301 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 23 назв. Сообщение I см. Spectrochim. acta, 1950, 4, 85. М. П.

56222. Спектр формальдегида в ближней ультрафиолетовой области. Коэн, Рид (Long wave ultraviolet spectrum of formaldehyde. Cohen A. D., Reid C.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 85—88 (англ.)

В ближней УФ-области исследованы спектры поглощения и спектры флуоресценции формальдегида в твердой и газообразной фазе. Показано, что наблюдаемая в спектре поглощения группа полос представляет собой переход типа $n - \pi^*$ на синглетный уровень, причем длинноволновая полоса a является переходом с возбужденного колебательного уровня основного состояния, что подтверждается изучением зависимости ее интенсивности от т-ры. Из найденного расстояния ее до полосы (0,0) перехода (~1240 ± 50 *см*$^{-1}$) авторы заключают о тождественности этого колебания с несимметричным деф. кол. ν_5 формальдегида. Повышенная интенсивность полосы a по сравнению с полосами главной серии (1 : 20 вместо 1 : 440) объясняется тем, что последние, будучи запрещенными правилами отбора, появляются только вследствие частичного искажения симметрии C_{2v} молекулы в верхнем состоянии, в то время как первый электронно-колебательный переход разрешен правилами отбора. В спектре флуорес-

ценции наблюдается три серии с нижними состояниями соответственно $n\nu_2$, $\nu_5 + n\nu_2$ и $2\nu_6 + n\nu_2$. В. А.

57223. Зависимость между энергетическими уровнями заместителей и миграцией электронов в некоторых монозамещенных бензолах. Нагакура, Танака (The relation between energy levels of substituent groups and electron migration effects in some monosubstituted benzenes. Nagakura Saburo, Tanaka Jiro), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 2, 236—240 (англ.)

Определены высшие занятые (H_B, H_S) и низшие свободные (V_B, V_S) уровни бензола и некоторых замещающих групп, исходя из эксперим. данных по их потенциалам ионизации и спектров поглощения в близкой УФ-области (индекс В относится к бензолу, S — к заместителю). По относительным высотам этих уровней монозамещ. бензола можно разделить на три группы: 1) $(V_S - H_B) < (V_B - H_S)$ для мета-ориентирующих молекул, 2) $(V_S - H_B) > (V_B - H_S)$ для орто- и пара-ориентирующих и 3) $(V_S - H_B) \approx (V_B - H_S)$ для молекул, где нет предпочтительной ориентации (стирол). Для более колич. рассмотрения авторы приводят квантовомеханич. расчет, дающий возможность найти численные значения энергетич. уровней W_n и W_e, возникающих в результате взаимодействия H_B и V_S, представляя волновые функции в виде $\psi = a\varphi_B + b\varphi_S$, где φ_B и φ_S — волновые функции для уровней H_B и V_S. Вычислены значения W_n и W_e (соответственные значения в *эв* в скобках) для нитробензола (—9,76,—6,33), ацетофенона (—9,82,—5,16), бензальдегида(—9,84,—5,31), бензойной к-ты (—9,56,—4,35), фенола (—11,34,—3,35) и анилина (—9,74,—3,41). Сопоставление полученных значений с данными по ионизационным потенциалам (H_S) указанных монозамещ. бензола и значением V_B показывает, что π-электроны мигрируют от бензольного кольца к заместителю в мета-ориентирующей молекуле и в обратном направлении в случае орто- и пара-ориентации. В случае мета-ориентирующей молекулы уровень H_B снижается при взаимодействии с уровнем V_S. Энергия стабилизации дается ур-нием $\Delta E = H_B - W_n = (1/2)\,[H_B - V_S + \{(H_B - V_S)^2 + 4c_b^2c_s^2\beta^2\}^{1/2}]$, где c_b и c_s — коэфф. π-атомных орбит, β — обменный интеграл между двумя указанными атомными орбитами. В первом приближении $\Delta E/2$ можно считать равной разности потенциалов ионизации бензола и мета-ориентирующей молекулы, как показывает сравнение вычисленных значений с опытными данными. Показано, что полосы поглощения в области 2300—2600 А, наблюдающиеся у мета-ориентирующих молекул, обусловлены переходом между уровнями W_n и W_e. А. З.

57224. Исследования систем сопряженных двойных связей. XI. Интенсивные полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области в спектрах некоторых нитросоединений. Нагакура (共軛二重結合系の研究.第11報.ニトロ化合物の近紫外部に現われる強い吸收帶について.長倉三郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 822—826 (япон.)

Исследованы спектры поглощения в ближней УФ-области: нитрометана, нитроамида, нитротриметиламина, 1-нитропропена-1, 1-нитро-1-метилпропена-1, 1-нитропентадиена-1,3, нитробензола, *n*-нитрофенола, *n*-нитростирола, β-нитростирола и *n*-нитроанилина. Во всех спектрах, кроме спектра CH_3NO_2, найдена полоса поглощения в области 225—320 *мμ*, интерпретируемая как переход с переносом заряда от X к NO_2 между уровнями W_n и W_e (Сообщение X, РЖХим, 1956, 53614), образующимися вследствие взаимодействия молекулярных уровней заместителя X и нитрогруппы. Расчеты, выполненные по методу, изложенному в сообщении X, дали значения энергии переходов и сил осцилляторов, хорошо согласующиеся с эксперим. данными. Отмечается преимущество предложенного метода перед теорией резонанса, которая оперирует менее определенным для сложных молекул понятием различной стабилизации верхнего состояния. В. А.

57225. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области некоторых алкилдисульфидов и метилтрисульфида. Горин, Доэрти (Ultraviolet absorption spectra of some alkyl disulfides and methyl trisulfide. Gorin George, Dougherty Gregg), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 241—242 (англ.)

Измерены УФ-спектры поглощения в области 220—320 *мμ* *н*-алкилдисульфидов: $(CH_3)_2S_2$ (**I**), $(C_2H_5)_2S_2$ (**II**), $C_3H_7)_2S_2$ (**III**), $(C_4H_9)_2S_2$ (**IV**) и трисульфида $(CH_3)_2S_3$ (**V**). $\lambda_{макс}$ у **II**, **III** и **IV** находится в области 250—251,5 *мμ*, у **I** $\lambda_{макс}$ смещен в сторону длинных волн (250 *мμ*) и поглощение несколько слабее. Спектр **V** значительно отличается от спектра смеси **I** с S. А. З.

57226. Исследование эффекта Миллса-Никсона и кратности связей методом ультрафиолетовых спектров. Хорнинг, Амстуц (The Mills-Nixon effect and bond multiplicity via ultraviolet spectra. Horning R. H., Amstutz E. D.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1069—1085 (англ.)

С целью проверки предположения Миллса-Никсона, согласно которому бициклич. связь С—С в индане преимущественно ординарная (Mills, Nixon, J. Chem. Soc., 1930, 2510), исследованы УФ-спектры поглощения р-ров 3,4-диметил- (**I**), 4,5 диметил- (**II**), 3,4-триметилен-(**III**), 4,5-триметилен-(**IV**), 3,4-тетраметилен-(**V**) и 4,5-тетраметиленпиридазинов (**VI**) в изооктане, 95%-ном C_2H_5OH, H_2O и H_2SO_4, 3,6-дихлор-4,5-диметил- (**VII**), 3,6-дихлор-4,5-триметилен-(**VIII**), 3,6-дихлор-4,5-тетраметилен-(**IX**), 6-хлор-3,4-диметил-(**X**), 6-хлор-3,4-триметилен-(**XI**), 6-хлор-3,4-тетраметилен-(**XII**), 3-иод-4,5-триметилен- (**XIII**), 3-иод-4,5-тетраметилен- (**XIV**) и 6-иод-3,4-диметилпиридазинов (**XV**) в изооктане и 4,5-триметиленпиридаз-3, 6(2,1)-диона в диоксане. Метод исследования заключается в сравнении энергии переходов $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ для пар изомеров **I** и **II**, **III** и **IV**, **V** и **VI** и основан на предположениях, что 1) влияние диазо-системы на заместители 3,4 и 4,5 и 2) влияние напряжения парафинового кольца, сверхсопряжения и индукции на поляризуемости молекулы одинаковы для пар **I**, **II**; **III**, **IV**; **V**, **VI**. Тогда отличие энергий однотипных переходов изомерных молекул $\Delta E_1' = E_I - E_{II}$, $\Delta E_2' = E_{III} - E_{IV}$ и $\Delta E_3' = E_V - E_{VI}$ будет обусловлено соотношением азо- и азиконфигураций в основном состоянии молекулы, поскольку с увеличением доли азоконфигурации полоса поглощения смещается в сторону длинных волн (Blout, Fields, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 189). Вычисления величин $\Delta E_1'$ и $\Delta E_{ij}'' = \Delta E_{ij}' - \Delta E_j'$ производились для первой (~325 *мμ*, переход $n - \pi^*$) и второй полос поглощения (~ 250 *мμ*, переход $\pi - \pi^*$) исследованных соединений. Из расчетов следует, что наибольшая выравненность связей кольца имеет место для диметилпроизводных, а соответствующие изоэлектронные углеводороды по величине отношения порядков соседних связей располагаются в порядке: тетралин > индан > ортоксилол, тогда как по Миллсу—Никсону порядок должен быть иным: тетралин ≈ ортоксилол < индан. В. А.

57227. Зависимость светопоглощения *о*-, *м*- **и** *n*-**диоксибензолов от pH. Штауде, Тёйпель** (Die Abhängigkeit der Extinktion bei o-, m- und p-Oxyphenol vom p_H-Wert. Staude H., Teupel M.), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil 2, № 1—12, 425—433 (нем.)

Исследовано влияние pH на положение, интенсивность и полуширину первой полосы поглощения пирокатехина (**I**), резорцина (**II**) и гидрохинона (**III**) в УФ-области. Найдено, что с увеличением pH происходит 1) общее смещение полосы поглощения в длинноволновую область, 2) уширение ее и 3) увеличение интенсивности поглощения в случае **I** и **II** и некоторое ослабление (в области pH 8—12) в случае **III**. Для **I** и **II** обнаружены две изобестич. точки, интерпретируемые авторами как проявление последовательного отщепления двух протонов у исследованных соединений. Для **III** по эксперим. данным отщепление второго протона начинает происходить до полного отщепления первого. Из зависимости кривых поглощения от pH определены обе константы диссоциации исследованных диоксибензолов: **I** $K_1 = 8 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$, **II** $5 \cdot 10^{-10}$; $1,2 \cdot 10^{-12}$; **III** $1,0 \cdot 10^{-10}$; $1 \cdot 10^{-12}$. В. А.

57228. Спектроскопические свойства метилпроизводных нафталина и возможности спектроскопического анализа структурных изомеров производных ароматических углеводородов. Вольф (Zum spektroskopischen Verhalten der Methylderivate des Naphthalins und zur Frage der spektroskopischen Analysierbarkeit stellungsisomerer Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe. Wolf Hans Christoph), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 4, 270—278 (нем.)

Исследованы при т-ре жидкого воздуха УФ-спектры поглощения замороженных р-ров (в C_2H_5OH) и спектры флуоресценции кристаллов нафталина (**I**), монометил-, 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7-диметил-, 2,3,6-триметил- и 2,3,6,7-тетраметил-нафталинов. Отмечается сходство спектров исследованных производных **I** со спектром самого **I**, что объясняется слабым взаимодействием CH_3 с кольцом. В области прогрессии «главного» колебания (1360 *см*$^{-1}$ в основном состоянии и 1410 *см*$^{-1}$ в верхнем состоянии 1-го перехода) спектры исследованных соединений практически не отличаются. Резкое отличие имеет место лишь для полос «побочных» колебаний. Кроме того, отмечается некоторое сужение полос поглощения при переходе к метилпроизводным и уменьшение выхода флуоресценции. Автор приходит к выводу, что 1-й переход в **I** запрещен, 2-й разрешен, 3-й качественно отличается от 1-го и 2-го. Сделана попытка колич. учета влияния положения и числа заместителей на положение (0, 0) полосы первых трех переходов. Расчет интенсивности J и частоты ν производился по соотношениям $I = I_0 + k_1 [\Sigma_n m]^2$ и $\nu = \nu_0 + k_2 n + k_3 \Sigma_n m$ (I_0 — интенсивность перехода в самом **I**, $\Sigma_n m$ — векторная сумма моментов заместителей, n — число их, k_1, k_2 и k_3 — постоянные, которые ранее с успехом были применены для характеристики спектров поглощения бензола и его метилпроизводных (Förster Th., Z. Naturforsch., 1947, **2a**, 49). Результаты расчетов хорошо согласуются с эксперим. данными. Найдено, что на положение полосы (0, 0) 3-го перехода влияет только общее число замещающих метильных групп, причем с увеличением n полоса смещается в сторону длинных волн. Положение полос (0,0) 1-го и 2-го переходов зависит не только от числа заместителей, но и от их взаимного расположения, причем положение 1-го перехода больше зависит от величины результирующего момента, а 2-го — от его направления. Исследованные производные нафталина распределены по различным группам, которые могут быть спектроскопически отличимы друг от друга. В. А.

57229. Спектры поглощения и флуоресценции 1,8-диметилнафталина. Вольф (Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin. Wolf Hans Christoph), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9-10, 800—801 (нем.)

Дополнительно (см. пред. реф.) приведены спектры поглощения и флуоресценции 1,8-диметилнафталина (**I**). Отмечено, что спектр **I** подобен спектру 1,5-диметилнафталина. Небольшое различие, объясняемое сильным взаимодействием обеих метильных групп, аналогично отличию между 2,3- и 2,7-диметилнафталинами. М. П.

57230. Спектры поглощения гетероциклических соединений. Сообщение VII. Спектр поглощения 2,4,6-триметилтриазина. Паолони (Spettri di assorbimento di composti eterociclici. Nota VII. Lo spettro di assorbimento della 2-4-6-trimetiltriazina. Paoloni Leonello), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 7-8, 742—745 (итал.)

В области 220—410 *мμ* измерены спектры поглощения р-ров 2,4,6-триметилтриазина в гексане и воде. В спектре установлены две четко выраженные области поглощения. Более интенсивное поглощение имеет место при больших длинах волн и отнесено к переходу $n \rightarrow \pi$. Менее интенсивное поглощение обусловлено переходом $\pi \rightarrow \pi$. Спектр поглощения 2,4,6-триметилтриазина в гексане смещен в сторону больших длин волн по сравнению со спектром р-ра этого в-ва в воде. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 46028. А. М.

57231. Влияние элементов шестой группы периодической системы на поглощение света органическими соединениями. I. Спектроскопические исследования ароматических дикарбоновых кислот, содержащих гетероатомы в боковой цепи. Кишш, Мут (Einfluss der Elemente der VI. Hauptgruppe des periodischen Systems auf die Lichtabsorption organischer Verbindungen, I. Spektroskopische Untersuchungen der in Seitenkette heteroatomhaltigen aromatischen Dicarbonsäuren. Kiss A. I., Muth B. R.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 3-4, 373—384 (нем.; рез. русс., англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров бензойной (**I**), салициловой, тиосалициловой (**II**), фталевой (**III**), гомофталевой (**IV**), фенилгликольортокарбоновой (**V**), фенилтиогликольортокарбоновой (**VI**) и фенилселеногликольортокарбоновой (**VII**) к-т в 96%-ном сп. Найдено, что при введении карбоксильной группы в бензольное кольцо **I** сохраняется число полос поглощения C_6H_6, но последние теряют тонкую структуру, более интенсивны и смещены в длинноволновую область. Введение второй карбоксильной группы в **III** мало изменяет спектр поглощения **I**: первые две полосы остаются практически неизмененными, сильное смещение в длинноволновую область испытывает 3-я коротковолновая полоса; аналогичные явления имеют место для спектра **IV**, что объясняется затруднениями в одновременном мезомерном влиянии обоих заместителей на бензольное кольцо. В спектре **V** число полос также сохраняется, но по сравнению с **IV** первая полоса смещена в длинноволновую область и более интенсивна. Замена O на S и Se (**VI**, **VII**) приводит к дальнейшему смещению всех полос в длинноволновую область и увеличению интенсивности, причем смещение между **V** и **VI** больше, чем между **VI** и **VII**, что находится в соответствии с их положением в периодич. системе. Такая же картина имеет место для спектров **II** и **III**. У последних имеется 4 полосы поглощения. Появление новой полосы (236 *мμ*) приписывается сопряжению неподеленной пары электронов серы с фенильным кольцом. В. А.

57232. Ультрафиолетовые спектры поглощения наркотиков.—(Ultraviolet absorption spectra of narco-

tics.—), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 1, 15—28 (англ.)

Исследованы УФ-спектры следующих соединений: меконовой к-ты, 1-окси-3-*н*-гексил-6,6,9-триметил-7,8,9,10-тетрагидро-6-дибензпирана, бензойной к-ты, опиановой к-ты кокаина, экгонина, этил-1-метил-4-фенилпиперидин-4-карбоксилата, этил-1-метил-3-этил-4-фенилпиперидин-4-карбоксилата, DL-α-1,3-диметил-4-фенил-4-пропионоксипиперидина, DL-β-1,3-диметил-4-фенил-4-пропионоксипиперидина, этил-1-метил-4-(*м*-оксифенил)-пиперидин-4-карбоксилата, 4-(*м*-оксифенил)-1-метил-4-пиперидилметилкетона, 4-(*м*-оксифенил)-1-метил-4-пиперидилэтилкетона, 4-(*м*-оксифенил)-1-метил-4-пиперидилпропилкетона, 4-(*м*-ацетоксифенил)-1-метил-4-пиперидилэтилкетона, 6-диметиламин-4,4-дифенил-5-метил-3-гексанона, 6-пиперидин-4,4-дифенил-5-метил-3-гексанона, 6-ди-метиламин-4,4-дифенил-5-метил-3-гексанона, 6-диметиламин-4,4-дифенил-3-гептанона, 6-(N-норфолин)-4,4-дифенил-3-гептанона, 6-диметиламин-4,4-дифенил-3-гептанилацетата, мескалина, трихоцереина, наргеина, этилнаргеина, котарнина, гидрастинина, наркотина, папаверина, 6,7-диметокси-1-(4′-этокси-3′-метоксибензил)-3-метилизохинолина, лауданина, криптопина, протопина, апоморфина, морфотебаина, тебенина, 3-окси-N-метилморфинана, 3-метокси-N-метилморфинана, синоменина, морфина, кодеина, неопина, тебаина, дигидроморфина, дигидрокодеина, дигидроморфинона, дигидрокодеинона, метилдигидроморфинона, дигидрооксикодеинона, этилморфина, бензилморфина, α-моноацетилморфина, диацетилморфина, дигидрокодеинон-енолацетата, N-окиси морфина, N-аллилнорморфина и псевдоморфина. М. П.

57233. Спектры поглощения продажных препаратов цитохрома *с*. Мёллер, Прескотт (Spectroscopic observations on commercial preparations of cytochrome *c*. Møller Knud Max, Prescott David M.), Nature, 1955, **176**, № 4493, 1121—1122 (англ.)

Сняты спектры поглощения в видимой области окисленного и восстановленного цитохрома *с* (I) при 23 и —196°. В спектре восстановленного I при 23°, кроме обычных полос у 550 и 520 *мμ* (α- и β-полосы), обнаружены очень слабые полосы у 509, 528 и 540 *мμ*. При —196° появлялись узкие полосы при 544, 549 (особенно интенсивные), 508, 517, 519, 523, 528, 538, 500 и 511 *мμ*; α-полоса разрешалась в 2 полосы (544 и 549 *мμ*) одинаковой интенсивности. В спектре окисленного I при комнатной т-ре и —196° обнаружены очень слабые, затемненные полосы в области 520—545 (соответственно 525—538) и 560—565 *мμ*. Один из препаратов самоокислялся с константой скорости 1-го порядка, равной $3 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$ О. Г.

57234. Спектры поглощения подкисленных растворов молибдата натрия. Куп, Тислтуэйт (The absorption spectra of acidified molybdate solutions. Coope P. J., Thistlethwaite W. P.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 2, 125—127 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров молибдата натрия в HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 и $NaNO_3$ при различных конц-иях компонентов. Для р-ров Na_2MoO_4 (0,005 *M*) + HNO_3 (0,2—0,5 н.) и Na_2MoO_4 (0,002—0,0075 *M*) + $HClO_4$ (0,5 н.) + $NaNO_3$ (0,3 *M*) наблюдаемые отклонения характера поглощения от поглощения 0,005 *M* р-ра Na_2MoO_4 при pH<1 увеличиваются при увеличении конц-ии Na_2MoO_4 или HNO_3. Для р-ров Na_2MoO_4 (0,005 *M*) + $NaNO_3$(0,4 *M*) + +$HClO_4$ 0,001—0,05 н.) отмечено, что отклонения в характере (поглощения от поглощения 0,005 *M* р-ра Na_2MoO_4 увеличиваются с повышением конц-ии ионов H до pH < 1,3. На основании этого сделан вывод, что в кислых р-рах имеет место взаимодействие между ионами молибдата и нитрата. М. П.

57235. Измерения интенсивностей в спектрах поглощения и флуоресценции растворов уксуснокислого уранила. Пант, Кхандделвал (Intensity measurements in absorption and fluorescence of uranyl acetate solution. Pant D. D., Khandelwal D. P.), Current Sci., 1955, **24**, № 11, 376 (англ.)

Измерены абс. интенсивности полос поглощения и распределения энергии в спектре флуоресценции р-ров уксуснокислого уранила в воде в области 2000—5000 А. В спектре поглощения $UO_2(CH_3COO)_2$ найдены четыре полосы с максимумами при 4270, 3400, 2900 и 2300 А с молярными $\varepsilon_{макс}$, равными соответственно 59, 270, 1020 и 2720 для 0,0018 н. р-ра. Последняя из полос, повидимому, принадлежит иону CH_3COO^-. Первая полоса имеет колебательную структуру со средним расстоянием между компонентами $\Delta\nu \sim 670$ *см*$^{-1}$. Спектр поглощения другого образца уксуснокислого уранила шведского происхождения оказался смещенным относительно первого на 30 А в сторону длинных волн. Еще большее различие наблюдалось для спектров флуоресценции двух образцов кристаллов. Спектр шведского образца оказался смещенным в сторону коротких волн на 110 А и обнаружил ряд других отличий. В. А.

57236. Зависимость выходов флуоресценции и фосфоресценции производных фталимида от температуры. Зелинский В. В., Колобков В. П., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6, 1042—1045

Исследовалась зависимость выходов флуоресценции и фосфоресценции 7 производных фталимида от т-ры в интервале от 20 до —196°. Измерены выходы флуоресценции р-ров этих соединений в различных органич. р-рителях. Большая разница в выходах флуоресценции для различных производных фталимидов объясняется температурным тушением. Зависимость выхода фосфоресценции от т-ры исследовалась для большого числа органич. сред. При т-рах >0° фосфоресценция не наблюдалась ни для одного из исследованных в-в. Авторы приходят к выводу, что температурное тушение фосфоресценции производных фталимида в основном обусловлено внутримолекулярными процессами. Связи между квантовым выходом фосфоресценции и характером зависимости выхода фосфоресценции от т-ры не обнаружено. А. В.

57237. Изменение спектров флуоресценции производных фталимида при переходе от паров к растворам через критическое состояние. Непорент Б. С., Клочков В. П., Мотовилов О. А., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 2, 305—313

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1955, 33827). М. Д.

57238. Полосы колебаний связей C—H в инфракрасных спектрах. Наканиси (C.H.の赤外線吸收スペクトル. 中西香爾), 化學と工業, Kagaku to kogē, Chem. and Chem. Ind.,1955, 8, № 1, 4—14 (япон.)

Обзор. Библ. 25 назв. В. А.

57239. Вычисление характеристических частот неплоских колебаний связей C—H замещенных этиленов. Браун, Шеппард (A calculation of the characteristic C—H out-of-plane deformation frequencies of substituted ethylenes. Brown J. K., Sheppard N.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1611—1613 (англ.)

Частоты этиленовых углеводородов в области 600—1000 *см*$^{-1}$ относятся к неплоским кол. связей CH. Силовые постоянные этилена, найденные ранее (Arnett, Crawford, J. Chem. Phys., 1950, **18**, 118), использованы для расчета указанных частот при бесконечных массах заместителей. Вычисленные таким способом частоты сопоставлены с наблюденными для пяти

моно- и дизамещенных этиленов. Достигнутое хорошее совпадение свидетельствует о том, что главную роль играет геометрич. расположение заместителей и что силовые постоянные этилена и алкилэтиленов мало отличаются друг от друга. Однако в двух случаях имеет место заметное расхождение. Последнее не устраняется при пересчете, учитывающем изменение длины связи, и поэтому должна быть изменена некоторая силовая постоянная. Несмотря на это затруднение, метод бесконечных масс может служить для оценки характеристич. частот с точностью до 100—200 $см^{-1}$. М. К.

57240. Характеристические частоты алкенов. Груздев П. Ф., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 3, 507—518

Путем сопоставления имеющихся опытных данных по спектрам комб. расс. алкенов и данных по характеристич частотам алканов, найденных Б. И. Степановым (Ж. физ. химии, 1946, **20**, 917), определены характеристич. частоты алкенов. Установлено, что *н*-алкены со связью C=C на конце цепи характеризуются частотами (в $см^{-1}$) 1642 (вал. C=C), 1415 (деф. $=CH_2$), 1292 (деф. $CH_2=CH—C$), 1070—1122 (вал. C—C частота смещается при удлинении цепи), 625—635 (деф. C=C—C), 1020—1100 (деф. $C—CH_3$ повышается при удлинении цепи), 815—840, 3080 (вал. C—H в группе CH_2), 910 и 990 (деф. $CH_2=CH—C$) и отсутствием интенсивных частот в области 1140—1200 и 1310—1410. У *н*-алкенов со связью C=C не на конце цепи частота C=C повышается до 1650—1680, исчезают частоты 630, 910, ~1415, 3080, сохраняются частоты 820—840, ~1300, 1020—1095 и 1070—1122, последние две частоты могут служить мерой длины насыщ. радикала, находящегося рядом со связью C=C (для C_2H_5 1020, 1070, для C_3H_7 1045, 1095, для C_4H_9 1058, 1105, для C_5H_{11} 1074, 1107, для C_6H_{13} 1082, 1114, для C_9H_{19} 1095, 1122); *цис*-и *транс*-изомеры имеют частоты: *цис* 1650—1660, 1260 (деф. C—CH = =CH—C) и 970, неплоские колебания C—CH=CH—C, *транс* 1670—1680, ~1300, у алкенов-2 имеется частота 1385 (деф. HCH) в CH_3 рядом с C=C. Алкены с одним простым разветвлением имеют две частоты, аналогичные алканам — 955 и 1170. Частоты в области 1098—1145 служат для определения места разветвления: по мере удаления двойной связи от разветвления эта частота растет. При разветвлении у двойной связи на краю цепи (конфигурация *A*) характеристич. являются частоты 1385 и 1415 $см^{-1}$. Если же двойная связь находится после второго атома углерода (конфигурация *B*), то в спектрах появляются частоты 1360 и 1380 $см^{-1}$. Комплекс *C* характеризуется частотами 1130—1155, 1160—1170, 1180—1190, причем если он находится у связи C=C, то частоты 1130, 1160, 1180, если удален от C=C 1155, 1170, 1190. Итенсивные частоты 750, 925 и в области 1180—1240 характеризуют сложное разветвление на краю цепи (*D*) (короткая цепь — 715), а частоты 670, 910, 940 и в области 1180—1240— сложное разветвление не на краю цепи. Приведены примеры структурного анализа по этим признакам. Ю. Е.

A B C D

57241. Исследование полосы аммиака у 4 μ. Хёйслер (Étude de la bande de l'ammoniac à 4μ. Haeusler Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1153—1154 (франц.)

Для того чтобы выяснить, является ли полоса NH_3 при 4 μ комбинацией частот $\nu_3 - \nu_2$ или $\nu_2 + \nu_4$, снят ИК-спектр газообразного NH_3 при 18 и 250°. В области 2400—2600 $см^{-1}$ наблюдаются две полосы поглощения у 2440,8 и 2473,3 $см^{-1}$, интенсивность которых не изменяется с т-рой; они отнесены к комбинации частот $\nu_2 + \nu_4$. Полоса поглощения, смещающаяся с повышением т-ры к 2400 $см^{-1}$, отнесена к комбинации частот $\nu_1 - \nu_2$ (2405,9 $см^{-1}$). Другие полосы поглощения отнесены к комбинации частот $\nu_3 - \nu_2$ (2481,9 и 2518,4 $см^{-1}$) и к переходу $(01 + 00) \rightarrow (02—01)$ (полосы $\nu_4 + 2\nu_2 - \nu_2$ у 2500 $см^{-1}$). Е. П.

57242. О расхождениях в инфракрасных спектрах поглощения CCl_4 и $CHCl_3$ в парообразном и жидком состояниях. Туомикоски (On the divergencies in the vapour and liquid infrared absorption spectra of carbon tetrachloride and chloroform. Tuomikoski P.), Suomen kem., 1955, **28**, № 9, B152—B154 (англ.)

Измерен ИК-спектр $CHCl_3$. Найдено резкое различие интенсивности поглощения между жидким и газообразным $CHCl_3$. Интенсивности полос ν_1, $\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_1 + \nu_4$, особенно основных, в спектре пара значительно меньше, чем в жидкости. Автор объясняет это резонансом ν_1 с $4\nu_5$. А. З.

57243. Инфракрасные спектры газообразных и кристаллических галогенцианов. Фрейтаг, Никсон (Infrared spectra of gaseous and crystalline cyanogen halides. Freitag Walter O., Nixon Eugene R.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 109—114 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 300—3000 $см^{-1}$ газообразных ClCN и BrCN и кристаллич. ClCN, BrCN и JCN при —180°. Дано следующее отнесение основных колебаний ($см^{-1}$) (первая цифра в газе, вторая — в кристалле): ClCN ν_1 714, 734; ν_2 380, 398; ν_3 2219, 2213; BrCN ν_1 575, 572, ν_2 342,5, 363,5, ν_3 2200, 2194; JCN ν_1 451,5, ν_2 328,5, ν_3 2176. Вычислены колебательные постоянные для функции потенциальной энергии, расщепление уровней вследствие резонанса Ферми и определен изотопич. сдвиг полос из-за присутствия различных изотопов C^{12}, C^{13}, Cl^{35}, Cl^{37}, Br^{79}, Br^{81}, N^{14} и N^{15}. Приведены полученные спектры и дана интерпретация всех составных тонов и обертонов. Е. П.

57244. Отнесения колебаний в муравьиной кислоте. Орвилл-Томас (Vibrational assignments in formic acid. Orville-Thomas W. J.), Research, 1956, **9**, № 4, S15—S16 (англ.)

В продолжение ранее начатых работ (Disc. Faraday Soc., 1950, № 9, 339) дано следующее отнесение колебаний в мономерной муравьиной к-те (в $см^{-1}$, в скобках симметрия): 3570 ν (OH), 2950, 2916 ν (CH), 1792, 1774, 1754 ν (C = O), 1121, 1107, 1088 ν (C — O), 1410, 1387, 1374 *b* (CH), 1229 *b* (OH) (все *A'*), 1033 *b* (CH) (*A''*). На основании рассмотрения частично двоесвязного характера связи C — O в HCOOH и влияния водородной связи автор заключает, что колебания ν (C — O) и ν (OH) могут иметь близкие частоты. Автор предполагает, что частота 1107 $см^{-1}$ является результатом наложения колебаний групп C — O и OH в фазе, а частота 1229 $см^{-1}$ — в противофазе. То же может иметь место в DCOOH. В HCOOD и DCOOD такого взаимодействия не должно быть. М. П.

57245. Инфракрасный спектр фурфурола. Мироне (Spettro ultrarosso dell'aldeide furilica. Mirone Paolo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1954, **16**, № 4, 483—489 (итал.)

В области 3—15 μ измерены ИК-спектры поглощения и спектры комб. расс. фурфурола (I) и его р-ров в CCl_4 и феноле. В области 5—15 μ имеет место хорошее совпадение обоих спектров I. Дублет 1689—1674 $см^{-1}$, относящийся к группе C≡O, обнаруживается также в р-рах. А. М.

57246. Спектроскопия газообразных карбонилов. I. Инфракрасные спектры и термодинамические свой-

ства гексакарбонилов хрома и молибдена. Хокинс, Матро, Сейбол, Карпентер (Spectroscopy of gaseous carbonyls. I. Infrared spectra and thermodynamic properties of chromium and molybdenum hexacarbonyls. Hawkins N. J., Mattraw H. C., Sabol W. W., Carpenter D. R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2422—2427 (англ.)

Исследованы ИК-спектры и спектры комб. расс. $Cr(CO)_6$ (I) и $Mo(CO)_6$ (II) в области 2—23 μ при различных т-рах. Дано следующее отнесение основных частот (при симметрии O_h; первая цифра I, вторая II, *см*$^{-1}$): ν_1, A_{1g} 2108, 2131; ν_2 393, 379, A_{1g}; ν_3 2019, 2022, E_g; ν_4 373, 334, E_g; ν_5 539, 477, F_{1g}; ν_6 2000; 2000; F_{1u}; ν_7 661, 595, F_{1u}; ν_8 436, 368, F_{1u}; ν_9 102, 80, F_{1u}; ν_{10} 213, 230, F_{2g}; ν_{11} 90, 80, F_{2g}; ν_{12} 310, 327, F_{2u}; ν_{13} 80, 70, F_{2u}. Все остальные наблюдаемые линии отнесены к обертонам и составным тонам. Вычислены термодинамич. функции C_p^0, S^0, $-(F^0 - E_0^0)/T$ в интервале т-р 100—600°K. М. К.

57247. Инфракрасный спектр поглощения N-диметиламинодиборана между 15 и 40 μ. Стюарт (Infrared absorption spectrum of N-dimethyl-aminodiborane between 15 and 40 microns. Stewart James E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2204—2205 (англ.)

Получен ИК-спектр N-диметиламинодиборана в области 260—635 *см*$^{-1}$. Авторы полагают, что частота ν_{41} (B_2), относящаяся к деф. кол. групп $N(CH_3)_2$, имеет полосу типа *B* (ветвь *Q*, 424, 427, *R* 432, *P* 416 *см*$^{-1}$). Другие деф. частоты группы $N(CH_3)_2$ 396 ($\nu_{13}A_1$) 269 (ν_{30}, B_1) и частота в спектре комб. расс. 325 (ν_{20}, A_2), частота 379 *см*$^{-1}$ отношение к деф. кол. водородного мостика (ν_{32}, B_2), 261 *см*$^{-1}$ к вращению CH_3 (ν_{31}, B_1) группы CH_3. На основании полученных данных и результатов предыдущей работы (РЖХим, 1955, 102, 15756) вычислена энтропия 75,66 *эрг/град моль* (по калориметрич. данным 72,25 ± 0,14) при барьере внутреннего вращения 3,7 *ккал/моль*. Ю. Е.

57248. Природа координационной связи в комплексных оксалатах. Граддон (The nature of the coordinate linkage in complex oxalates. Graddon D. P.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 80—81 (англ.)

Ранее сообщалось (РЖХим, 1955, 33838), что в ИК-спектрах гликоколятов Cu и Ni положение полосы C=O (~1600 *см*$^{-1}$) свидетельствует об ионном характере координационной связи металла с анионом к-ты. Полагая, что ионный характер связи усилится при переходе к более сильной к-те, автор исследовал спектры поглощения в ИК- и ближней УФ-областях комплексных оксалатов $K_3Fe(C_2O_4)\cdot 3H_2O$, $K_3Al(C_2O_4)_3\cdot 3H_2O$ и $K_2Be(C_2O_4)_2$. Полоса поглощения C=O в ИК-спектрах близка к положению соответствующей полосы в $(CH_3)_2C_2O_4$. В УФ-спектрах перечисленных соединений наблюдается полоса при ~250 *мμ*, менее отчетливо наблюдаемая также в $(CH_3)_2C_2O_4$, в то время как $K_2C_2O_4$ в этой области не поглощает. Полученные данные интерпретируются как доказательство того, что тип координационной связи в исследованных комплексных оксалатах преимущественно ковалентный. В. А.

57249. Исследование инфракрасных спектров поглощения внутрикомплексных соединений металлов с *бис*-ацетилацетонэтилендиимином и родственными ему соединениями. Уэно, Мартелл (Infrared study of metal chelates of bisacetylacetone ethylenediimine and related compounds. Ueno Keihei, Martell Arthur E.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 998—1004 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения *бис*-ацетилацетонэтилендиимина (I), *бис*-ацетилацетон-1,2-пропилендиимина (II), *бис*-бензоилацетонэтилендиимина (III), *бис*-бензоилацетон-1,2-пропилендиимина (IV), *бис*-бензоилацетон-1,3-пропилендиимина (V), *бис*-трифторацетилацетонэтилендиимина (VI) и их внутрикомплексных соединений с Cu (II), Ni (II), Co (II) и Pd (II). Основываясь на отсутствии в спектрах поглощения I—VI полосы свободной кетогруппы, авторы заключают, что в I—VI имеет место равновесие между формами типа *А* и *Б*, а структурная форма с кетоиминной группировкой исключена. При замене группы CH_3 при карбонильной группе I на более электроотрицательную группу с CF_3(VI) последняя, стабилизируя структурную форму *Б*, смещает равновесие *А*⇄*Б* в сторону образования *Б*. Одновременно с этим наблюдается увеличение частоты полосы C=O. Внутрикомплексным соединениям приписывается структурная форма *В*, в которой оба 6-членных кольца находятся в одной плоскости. Дана интерпретация полос поглощения, наблюденных в исследованных спектрах. В частности, группа полос в области 430—580 *см*$^{-1}$ отнесена к колебаниям ковалентной связи металла с аддендами. Отмечается отсутствие параллелизма между силовой постоянной связи M — адденд и прочностью комплекса. В. А.

57250. Валентные колебания и электронная структура функциональных групп в ароматических соединениях. Липперт (Valenzschwingungen und Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen in aromatischen Verbindungen. Lippert Ernst), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 6, 534—538 (нем.)

Исследованы ИК-спектры р-ров *n*-нитротолуола, *n*-нитродиметиланилина, *n*-циантолуола, *n*-циандиметиланилина, *n*-диметиламино-ω-трансцианостирола, *n*-диметил-амино-ω-*цис*-цианостирола и *n*-диметиламина-ω, ω-дицианостирола в CCl_4, $CHCl_3$, CH_3CN и пиридине. Найдено, что с увеличением полярности р-рителя частоты колебаний двойной связи фенильного кольца, нитрогруппы, нитрильной группы понижаются, что объясняется усилением роли полярных структур хиноидного типа в исследованных соединениях под влиянием р-рителя. В. А.

57251. Инфракрасные спектры и строение сульфиновых кислот. Детони, Хаджи (Infra-red spectra and structure of sulphinic acids. Detoni S., Hadži D.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1955, **2**, № 2, 44—45 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области 3800—690 *см*$^{-1}$ бензол-, *n*-толуол- и β-нафталинсульфиновых к-т в твердом состоянии, в р-рах в $CHCl_3$ и CCl_4, а также спектры дейтерированных к-т, их солей и эфиров. Отмечено, что при замене H на D происходит смещение полос при 2750 и 2350 *см*$^{-1}$, отнесенных к вал. кол. OH, до 2200 и 1850 *см*$^{-1}$ соответственно, а также наблюдается смещение полосы 1280 *см*$^{-1}$, отнесенной к деф. кол. OH, до 960 *см*$^{-1}$; не отмечено изменений для полосы 1050 *см*$^{-1}$, на основании чего эта полоса отнесена к вал. кол. группы SO. Отсутствие частот симм. и антисимм. кол. группы O=S=O отвергает структуры R—SH(=O)$_2$. В спектрах солей сульфиновых к-т отмечены сильные полосы поглощения при 1020 и 970 *см*$^{-1}$, смещения которых по сравнению с к-тами аналогичны изменениям, происходящим в поглощении карбоксильной группы при ионизации, на основании чего авторы предполагают для сульфиновых к-т строение —S(=O)O$^-$↔

$\leftrightarrow -S(O^-) = O$. В эфирах сульфиновых к-т отмечены сильные полосы поглощения при 960 и 1120 *см*$^{-1}$, отнесенные соответственно в вал. кол. группы SO и $S = O$. М. П.

57252. **Инфракрасные спектры поглощения фуроксанов.** **Бойер, Черняк, Гутовский, Снайдер** (The infrared absorption spectra of furoxans. Boyer N. E., Czerniak Gloria M., Gutowsky H. S., Snyder H. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4238—4241 (англ.)

Получены ИК-спектры 27 производных фуроксанов (дибензоил-, димезитоил-, *бис*-(*м*-нитробензоил) фуроксана соответствующих бициклич. азинов, получающихся при р-ции с гидразином и др.) в области 600—4000 *см*$^{-1}$ в нуйоле и частично в хлороформе. Из сопоставления спектров установлены характерные полосы фуроксанового кольца $O - N = CH - CH = N \rightarrow O$ 840—890, 1000—1030, 1150—1190 *см*$^{-1}$. Отмеченные полосы интенсивны и узки, соответствуют деформационным колебаниям кольца в целом. Кроме этого в соединениях с бензеноидной группой в боковой цепи наблюдается двойная полоса между 900—950 *см*$^{-1}$. Среди других характеристич. частот отмечаются 1600—1625 *см*$^{-1}$ (вал. кол. $C = N$ в комплексе $C = N(\rightarrow O)-$), 1500—1600 *см*$^{-1}$ (вторая частота $C = N$), 1410—1475 *см*$^{-1}$ ($N - O$ в $N(\rightarrow O)_2$), 1300—1360 *см*$^{-1}$ (N—O). Последние частоты нехарактерны в присутствии нитрогрупп, имеющих поглощение в той же области. Наблюдается обычное понижение частот карбонильной группы (на $\sim$10 *см*$^{-1}$) при ее сопряжении с фуроксановым кольцом. Ю. Е.

57253. **Инфракрасные спектры растворов некоторых замещенных пуринов и пиримидинов в треххлористой сурьме.** **Лачер, Битнер, Эмери, Сефл, Парк** (The infrared absorption spectra of some substituted purines and pyrimidines in antimony trichloride solution. Lacher J. R., Bitner J. L, Emery D. J., Seffl M. E., Park J. D.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 615—625 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения 24 замещенных пуринов и пиримидинов в р-ре $SbCl_3$ (см. РЖХим, 1954, 47739) в области от 1 до 12 μ (области NaCl и LiF). Спектры снимались в кювете с окнами из AgCl при толщине 1,0, 5,4 и 5,5 *см* и конц-иях от 0,0001 до 0,075 н. Приведены кривые поглощения и колебательные частоты цитозина, урацила, тимина, 6-метилурацила, дигидротимина, 5-хлорурацила, 6-этоксиурацила, 6-этокси-1-метилурацила, барбитуровой к-ты, аденина, гипоксантина, гуанина, ксантина, мочевой к-ты, тиоаденина, тиоцитозина, 2-тиоурацила, тиобарбитуровой к-ты, 4-амино-2-тиоурацила, тиотимина, 6-метил-2-тиоурацила, 6-пропил-2-тиоурацила, оротовой к-ты и ее калиевой соли. Дано следующее отнесение частот (в μ): 1,47—1,56 2ν N—H групп NH; 1,59—1,67, 2ν C—H ароматич. кольца; 1,95—2,03 3ν C=O, C=C, C=N; 2,87—2,92 *асимм.* N—H групп NH_2; 3,02—3,05 *симм.* N—H групп NH_2; 2,92—3,11 N—H групп NH; 3,17—3,28 C—H ароматич.; 3,33—3,52 алифатич. C—H; 4,09—4,23 2δ внеплоскостные деф. кол. C—H; 5,76—6,18 C=O; 5,85—6,05 C=N; 6,18—6,48 деф. кол. N—H групп NH и NH_2; 6,06—6,44 ион тиоурейда; 6,76—6,86 C—H групп CH_3; 7,25—7,40 C—N и 8,14—8,48 внеплоскостные деф. кол. C—H. Е. П.

57254. **О положениях водорода в аквокомплексах— $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Рандл, Накамото, Ричардсон** (Concerning hydrogen positions in aquo-complexes — $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Rundle R. E., Nakamoto Kazuo, Richardson James W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2450—2451 (англ.)

В результате исследования аквокомплекса $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в поляризованном ИК-свете авторы пришли к выводу, что 2 атома H в связанной с металлом молекуле воды занимают промежуточное положение между структурой *А*, соответствующей ионной связи M...O, и структурой *Б* для ковалентной связи.

```
        H                  
       /          M···O    
M···O              / \     
       \          H   H    
        H                  
   А                Б
```

При модели *А* деф. кол. HOH должно быть поляризовано; компонента вдоль оси с кристалла должна отсутствовать. Полоса $\sim$1550 *см*$^{-1}$ действительно поляризована ($\approx 2,5$), но дихроизм свидетельствует о неполн. поляризации. Авторы заключают, что связь $M...OH_2$ является промежуточ. между ионной и ковалентной. Е. П.

57255. **Спектроскопическое изучение мыл фенилстеариновой кислоты. I. Инфракрасные спектры поглощения и гидролиз мыльных пленок.** **Кагарайс** (Spectroscopic studies of the soaps of phenylstearic acid. I. Infrared absorption spectra and the hydrolysis of soap films. Kagarise R. E.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 3, 271—277 (англ.)

Изучены ИК-спектры поглощения пленок Li-, Na-, K- и Ca-солей фенилстеариновой к-ты (I) в области 2—15 μ. Стеклообразные безводн. пленки получались испарением р-ров мыл в бензоле на пластинках из NaCl или KBr. Изучалась также чистая I, частоты поглощения которой классифицированы в три группы, характеризующие алифатич., ароматич. и карбоксильную части молекулы. В спектрах солей I частоты первых двух групп сохраняются без существенных изменений, тогда как для частот третьей группы поглощение в одних случаях полностью исчезает, а в других заметно изменяется по интенсивности. Характерными для солей являются максимумы поглощения, отвечающие частотам ω_2 асимметричных колебаний ионизированной карбоксильной группы. Из полученных данных, а также литературных данных для Be, Mg, Sr и Ba следует, что частоты ω_2 находятся в линейной зависимости от величины электроотрицательности катиона. Исследована скорость гидролиза мыл: в течение 20 дней хранения пленок определялось содержание абсорбированной влаги (по интенсивности поглощения при 3,0 μ) и образовавшейся свободной I. Определение I проводилось сопоставлением интенсивности поглощения при 5,84 μ, характерного для колебаний $C = O$ в димерах I, и при 6,35 μ (Na) или 6,42 μ (Ca), отвечающих ω_2-колебаниям молекул солей. Скорость гидролиза возрастает в ряду $Li < Na < Ca < K$. При хранении препаратов в условиях, исключающих доступ CO_2, образования I не наблюдается. Na-соль в атмосфере 50%-ной влажности и с избытком CO_2 образует I по р-ции: $R - COONa + H_2O + CO_2 \rightarrow R - COOH$ (I) $+ NaHCO_3$. Бикарбонат идентифицирован по появлению соответствующих полос поглощения. Полученные результаты относятся лишь к твердой фазе и не могут характеризовать р-ры мыл. Б. Т.

57256. **Инфракрасные спектры поглощения и взаимодействие протеин—сахар.** **Гулден** (Infra-red absorption spectra and protein-sugar interactions. Goulden J. D. S.), Nature, 1956, **177**, № 4498, 85—86 (англ.)

С целью изучения взаимодействия протеинов с сахарами получены спектры сухой смеси лактоза-казеин (3 : 5) (I) и смеси, полученной сушкой на холоду из водн. р-ра I. Большое кол-во полос поглощения, наблюдавшихся до растворения в области 1050 *см*$^{-1}$ (вал. кол. C—O и деф. кол. OH), исчезает и вместо них образуется небольшое кол-во широких полос. Высказывается предположение о связи углеводных и протеи-

новых молекул друг с другом водородной связью. Аналогичные результаты получены для смесей казеин-глюкоза и казеин-сахароза. Е. П.

57257. Инфракрасный спектр полиэтиленовой пленки, облученной электронами. Броккес, Кайзер (Ultrarotspektrum von elektronenbestrahlten Polyäthylenfolien. Brockes Andreas, Kaiser Rudolf), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 3, 53 (нем.)

Исследован ИК-спектр полиэтиленовой пленки толщиной 23 μ, облученной потоком электронов с энергией 70 *кэв* при плотности тока $2{,}5\cdot 10$ *а/см*^{2}. При облучении наибольшие изменения претерпевает двойная полоса поглощения у 13,7—13,9 μ. Сначала исчезает полоса 13,7 μ, соответствующая кристаллич. фазе полиэтилена, а затем при дальнейшем облучении исчезает и полоса 13,9 μ. Полоса у 6,8 μ (деф. кол. групп CH_2) претерпевает меньшие изменения, но ее интенсивность сильно уменьшается, так же как и интенсивность полосы винильной группы у 10,3 μ. Изменения полосы 7,25 μ (колебания групп CH_3) объясняются разрывом длинных полимерных цепей на более короткие, увеличение интенсивности полос у 5,8 μ (C=O) и у 2,9 μ (OH) связано с окислительными процессами. Е. П.

57258. Движения молекул в конденсированных системах. IX. Анизотропия инфракрасного поглощения и индуцированное молекулярное движение в монокристалле бензола. Зуэрдлинг, Халфорд (Motions of molecules in condensed systems. IX. Infrared absorption anisotropy and induced molecular motion in a single crystal of benzene. Zwerdling Solomon, Halford Ralph S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2221—2228 (англ.)

Инфракрасный спектр монокристалла бензола исследован в области 650—4000 $см^{-1}$ при т-рах —65 и —55°. Кривые поглощения получены в неполяризованном свете и в свете, поляризованном вдоль осей *a* и *c* кристалла. Плоскости молекул параллельны оси *b* кристалла и образуют угол ~40° с осью *c*. Элементарная ячейка содержит 4 молекулы и принадлежит к кристаллографич. группе V_h^{15}. Молекулы располагаются с симметрией C_i. В приближении, в котором движение в молекулах предполагается возмущенным статич. полем, 15 колебаний (A_{2u}, E_{1u}, B_{1u}, B_{2u}, E_{2u}, D_{6h}) принадлежат к представлению A_u C_i и активны в ИК-спектре. Если принять во внимание взаимодействие между 4 молекулами в ячейке, то колебания A_u C_i переходят в колебания A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}, V_h^{15}, причем A_u неактивны. Таким образом, каждому из 15 колебаний соответствует триплет с различными направлениями дипольного момента перехода, и компоненты этого триплета проявляются в зависимости от поляризации поглощаемой радиации. Приводится таблица частот и относительных интенсивностей, наблюденных в свете, неполяризованном и поляризованном вдоль осей *a* и *c*, и их классификация по симметрии. Сделан вывод, что плоскостью, перпендикулярной к лучу, была плоскость 010. М. К.

57259. Колебательные спектры $CH_2 = CHCl$ и $CH_2 = CDCl$. Эванс, Бернстейн (The vibrational spectra of CH_2=CHCl and CH_2=CDCl. Evans J. C., Bernstein H. J.), Canad J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1792—1797 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. с поляризационными измерениями $CH_2 = CDCl$ и $CH_2 = CHCl$ и ИК-спектр. $CH_2 = CDCl$. Найдены следующие основные частоты: $CH_2 = CDCl$ 390 (a', ν_9, $\delta_{C=C-Cl}$, ρ 0,57), 590 (a'', ν_{12}, крутильное *D*), 697 (ν_8 0,36), 722 (a', ν_8, ν_{C-Cl}), 804 (a'', ν_{11}, неплоское *D*), 861 (ν_6 деф. $CH_2 = CHCl$, 0,63), 900 (a'', ν_{10}, неплоское, 0,83), 1115 (a', ν_7, деф. $CH_2 = CD$, 0,35), 1355 (a', ν_5, деф. CH_2; 0,50), 1600 (a', ν_4, $\nu_{C=C}$, 0,32), 2310 (a' ν_2, ν_{C-D}, 0,47), 3030 (a', ν_3, симм. CH_2, 0,33), 3120 (a', несимм. CH_2. 0,77), $CH_2 = CHCl$ 396 (a', ν_9, $\delta_{C=C-Cl}$, ρ 0,52), 623 (a'', ν_{12}, крутильное, *D*), 706 (a', ν_8, ν_{C-Cl}, 0,42), 901 (a'', ν_{11}, неплоское ~ 0,85), 1026 (a', ν_7, деф. CH_2, ~0,76), 1274 (a', ν_6, деф. CH, 0,60), 1363 (a', ν_5, деф. CH, 0,63), 1603 (a', ν_4, $\nu_{C=C}$, 0,39), 3027 (a', ν_3, симм. CH_2, 0,25), 3079 (a', ν_2, ν_{C-H}, 0,46), 3112 (a', ν_1, несимм. CH_2, 0,75). Предложенная интерпретация основных частот CH = CDCl хорошо согласуется с правилом произведений. Отмечается резкое понижение частоты ν_6 и повышение частоты ν_7 в спектре дейтеропроизводного по сравнению с хлористым винилом, объясняемое взаимодействием этих колебаний в $CH_2 = CDCl$, слабом в недейтерированном соединении. В. А.

57260. Спектры комбинационного рассеяния нескольких монозамещенных бензольных соединений в твердом состоянии при различных низких температурах. Бисвас (Raman spectra of a few monosubstituted benzene compounds in the solid state at different low temperatures. Biswas D. C.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 11, 503—507 (англ.)

Получены спектры комб. расс. C_6H_5Br, $C_6H_5OCH_3$, $C_6H_5COOCH_3$ и $C_6H_5COOC_2H_5$ в жидком и кристаллич. состояниях при низких т-рах и газообразного C_6H_5Cl. Во всех исследованных в-вах при кристаллизации наблюдается появление ряда линий с частотами до 200 $см^{-1}$ и одновременное «вымораживание» большого числа частот, имеющихся в жидком состоянии. В бромбензоле при охлаждении до —60° линия 1019 $см^{-1}$ ослабляется, а широкая линия 182 $см^{-1}$ становится резкой и смещается к 193 $см^{-1}$ при —60° и к 198 $см^{-1}$ при —180°. Линия 182 $см^{-1}$ отнесена к деф. кол. бензольного кольца ε^-_4. Линии 29 и 89 $см^{-1}$ при изменении т-ры от —60 до —180° смещаются к 34 и 96 $см^{-1}$, а у 130 $см^{-1}$ отмечено появление новой линии. Появление трех новых линий в C_6H_5Br, вместо пяти в C_6H_5Cl, связано с образованием различных межмолекулярных комплексов, а смещение частот при охлаждении — с изменением межмолекулярного взаимодействия. В анизоле найдены две новые слабые линии у 894 и 943 $см^{-1}$, а широкие линии у 1452 и 3068 $см^{-1}$ разрешены на две у 1446 и 1460 и 3063 и 3077 $см^{-1}$. При кристаллизации (—70°) линии 215 и 267 $см^{-1}$ сужаются и смещаются к 226 и 275 $см^{-1}$ и при —180° к 278 $см^{-1}$. При затвердевании появляются три новые линии у 57, 68 и 91 $см^{-1}$, которые при —180° смещаются к 60, 76 и 98 $см^{-1}$. Эти смещения, а также изменения спектра у 3000 $см^{-1}$ (колебания C—H) свидетельствуют о сложном межмолекулярном взаимодействии и его неодинаковом влиянии на различные колебания. В метилбензоате вновь найдены линии 942, 998, 1378 и 1546 $см^{-1}$, а линия 1444 $см^{-1}$ разрешена на две 1434 и 1458 $см^{-1}$. При затвердевании при —50° сильная линия 216 $см^{-1}$ исчезает, 134 $см^{-1}$ смещается к 142 $см^{-1}$ и к 144 $см^{-1}$ при —180°. Из трех линий с малыми частотами, появившихся у 32, 54 и 101 $см^{-1}$, при —180°, остаются только две у 50 и 122 $см^{-1}$. В этилбензоате при затвердевании при —70° исчезает линия 187 $см^{-1}$, а из двух вновь появившихся линий у 76 и 91 $см^{-1}$ при —180° остается только одна у 96 $см^{-1}$. Изменений линий C—H ни в метил- ни в этилбензоате не наблюдалось. Предполагается образование, вследствие межмолекулярного взаимодействия, длинных цепей из молекул, связанных одним или несколькими π-электронами бензольного кольца. В спектрах флуоресценции C_6H_5Br и $C_6H_5COOCH_3$ при охлаждении до —180° появляются по две полосы у 22 940 и 21 350 и 22 340 и 20 745 $см^{-1}$, соответственно,

с разностью частот 1590 и 1595 *см*$^{-1}$, что равно частоте колебаний бензольного кольца; флуоресценция, по мнению автора, обусловлена искажанием бензольного кольца в твердом состоянии. Е. П.

57261. Исследование насыщенного раствора сульфата цинка при обычной температуре. Лафон (Étude à la température ordinaire d'une solution saturée de sulfate de zinc. Lafont Robert), C. r. Acad sci., 1956, **242**, № 9, 1154—1156 (франц.)

В спектре комб. расс. насыщ. р-ра $ZnSO_4$ при т-ре $<25°$ наблюдаются частоты колебаний четырех ионов SO_4^-, связанных друг с другом в кристаллич. ячейке $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Полносимметричному колебанию $\Delta\nu_1$ A_1 983,5 *см*$^{-1}$ в кристалле соответствует линия 979 *см*$^{-1}$ в р-ре. Для дважды вырожденных колебаний E_2 ($\nu_2 = 451$ *см*$^{-1}$) и трижды вырожденных колебаний E_3 и E_4 ($\nu_3 = 615$ и $\nu_4 = 1105$ *см*$^{-1}$) также наблюдаются сложные деполяризованные группы полос: E_2 432 (B_1); 442 (B_1); 449 (B_3, A_1); 459 (B_2, A_1, B_3); 470 (B_3, A_1); 475 (B_2); E_3 610 и 620; для E_4 1060 и 1130. Полученные данные показывают, что в р-ре наблюдаются спектры мельчайших кристаллитов, находящихся в равновесии с р-ром. Е. П.

57262. Инфракрасный спектр и молекулярные константы двуокиси углерода. Часть I. ν_2 молекулы $C^{12}O_2^{16}$ при 15 μ. Росман, Нарахари-Рао, Нильсен (Infrared spectrum and molecular constants of carbon dioxide. Part I. ν_2 of $C^{12}O_2^{16}$ at 15 μ. Rossmann Kurt, Narahari Rao K., Nielsen Harald H.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 103—105 (англ.)

Исследована заново колебательно-вращательная полоса CO_2, отвечающая основному деф. кол. ν_2. Структура R и P ветвей разрешена вплоть до $J = 60$. Приведены таблицы частот линий. Вычислены вращательные постоянные; начало полосы 667,40 *см*$^{-1}$. В. Д.-К.

57263. Инфракрасный спектр и молекулярные постоянные CD_4. Кейлор, Нилсен (Infrared spectrum and molecular constants of CD_4. Kaylor Hoyt M., Nielsen Alvin H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2139—2152 (англ.)

В области 900—8500 *см*$^{-1}$ с большой дисперсией исследован ИК-спектр образца CD_4 99,5%-ной чистоты. Найдено 38 полос, из которых 33 отнесены к CD_4, 2 к CHD_3 и 2 к CH_4. Из анализа тонкой вращательной структуры полос найдены следующие значения колебательных и вращательных постоянных CD_4 (в *см*$^{-1}$): 2143,2 (ω_1); 1109,4 (ω_2); 2336,8 (ω_3); 1026,8 (ω_4); 0,14$_5$ (ζ_3); 0,35$_5$ (ζ_4); —0,017 (α_1); 0,015 (α_2); 0,014 (α_3); 0,017 (α_4); 2,591 (B_0); 2,614 (B_e). Для момента инерции, r_{C-D} и r_{D-D} получены соответственно значения $10{,}70 \cdot 10^{-40}$ *г см*^{2}, 1,095 и 1,788 А; для гармонич. силовых постоянных K_1, K_2, K_3, K_4 и K_5 — соответственно 2,093; 2,841; 8,463; 2,790 и $1{,}329 \cdot 10^5$ *дн/см*. Отмечается рост $r_{CH(D)}$ в ряду CH_4 (1,0929), CH_3D (1,0935$_6$) и CD_4 В. А.

57264. Получение спектров комбинационного рассеяния газов с высокой дисперсией. V. Вращательные спектры аллена, пердейтероаллена и 1,1-дидейтероаллена. Стоичев (High resolution Raman spectroscopy of gases. V. Rotational spectra of allene, allene-d_4, and allene-1,1-d_2. Stoicheff B. P.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 12, 811—818 (англ.)

На ранее описанной установке с большой разрешающей силой (сообщ. I, РЖХим, 1955, 2359) исследованы вращательные спектры комб. расс. $CH_2 = C = CH_2$ (I), $CD_2 = C = D_2$ (II) и $CH_2 = C = CD_2$ (III). Получены следующие значения вращательных постоянных B_0 и D_j (в *см*$^{-1}$): I 0,2965$_3$ ± 0,00008; $11 \cdot 10^{-8}$; II 0,2323$_0$ ± 0,0001; $7{,}5 \cdot 10^{-8}$; III 0,2619$_0$ ± ±0,0001; $7{,}0 \cdot 10^{-8}$ (для III первая цифра является средним значением $B_0 = (^1/_2)$ $(B_0 + C_0)$). Найдено, что $r_{C=C}$ (в аллене) $= 1{,}308_8 \pm 0{,}001$ А, т. е. заметно меньше, чем в этилене, и $\angle HCH = 117°$ (в предположении что $r_{C-H} = 1{,}07$ А). Сообщ. IV, РЖХим, 1955, 15761. В. А.

57265. Уточненное значение скорости света, выведенное на основании метода полосатых спектров. Ранк, Беннетт, Беннетт (Improved value of the velocity of light derived from a band spectrum method. Rank D. H., Bennett H. E., Bennett J. M.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 993 (англ.)

Уточняется значение скорости света, найденное ранее из величины B'' полосы 002 HCN (РЖХим, 1956, 28223). Для более точного определения начала системы полос использовался интерферометр Фабри — Перо, который калибровался по зеленой линии Hg^{198}. Исходя из найденного значения $\nu_0 = 6519{,}6148 \pm 0{,}003$ *см*$^{-1}$, $B'' = 1{,}47822_5$. Для полосы 002 HCN получено значение скорости света 299791,9±2,2 *км/час*. В. Д.-К.

57266. Интенсивности колебаний в ряду галогенметанов. I. Метиленхлорид. Стрейли (Vibration intensities in halogenated methanes. I. Methylene chloride. Straley Joseph W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2183—2186 (англ.)

Измерены интегральные интенсивности A_i и $(\partial\mu_T/\partial Q_i)$ полос ν_6, ν_7, ν_8 и ν_9 в ИК-спектре газообразного CH_2Cl_2. Получены следующие значения: $A_6 = 48{,}0 \cdot 10^{10}$ *гц* и $(\partial\mu_T/\partial Q_6) = \pm 22{,}6$; 13,0 и ± 11,7; 1420,0 и ± 123,0; 375,0 и ± 63,1. Полученные значения использованы для вычисления μ_{CH}, μ_{CCl}, $\partial\mu/\partial r_{CH}$ и $\partial\mu/\partial r_{CCl}$. Неопределенность в знаках, возникающая при переходе от нормальных координат к естественным и приводящая к четырем сериям значений определяемых параметров, удалось устранить для μ_{CH} и μ_{CCl} и $\partial\mu/\partial r_{CCl}$, используя соотношение $2\cos\beta/2$ $(\mu_{CH} - \mu_{CCl}) = \mu_T$, где μ_T — наблюдаемый дипольный момент CH_2Cl_2. В результате получено: $\mu_{CH} = +0{,}45D$, $\mu_{CCl} = -0{,}95D$ и $\partial\mu/\partial r_{CCl} = +3{,}7 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. Для $\partial\mu/\partial r_{CH}$ получено два значения $+0{,}30 \cdot 10^{-10}$ и $-0{,}2 \cdot 10^{-10}$, выбор между которыми на основании имеющегося материала не удается сделать. Отмечается перемена знака при переходе от μ_{CCl} к $\partial\mu_{CCl}/\partial r_{CCl}$, которая может быть понята, если представить, что положительный остаток, состоящий из ядра хлора с остовом электронов, не участвующих в связях, колеблется внутри стационарного облака электронов, осуществляющих связь. В. А.

57267. Интенсивности инфракрасных полос поглощения в жидкой и паровой фазах. Поло, Вильсон (Infrared intensities in liquid and gas phases. Polo S. R., Wilson M. Kent), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2376—2377 (англ.)

Отмечается различие в соотношениях, связывающих интенсивности ИК-полос поглощения в жидкой и паровой фазах, полученных в рамках теорий диэлектрич. поляризации Дебая (Debye P. Polar Molecules, New York, Chemical Catalog Co., Inc., 1929) и Онзагера (Mecke R., Disc. Faraday Soc., 1950, **9**, 161), хотя различия следует ожидать только для случая, когда молекула имеет постоянный дипольный момент. Показано, что при учете всех факторов обе теории дают одно и то же соотношение $A_ж/A_п = (1/n)[(n^2 + 2)/3]^2$, где n — показатель преломления жидкости. В. А.

57268. Внутреннее вращение в метилтрифторметилацетилене. Лайд, Кайвелсон (Internal rotation in methyl-trifluoromethyl acetylene. Lide David R., Jr, Kivelson Daniel), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2191 (англ.)

Исследованный ранее (РЖХим, 1954, 30242) микроволновый вращательный спектр $CH_3—C\equiv C—CF_3$ (I) (переходы $6\to 7, 7\to 8, 8\to 9$) состоял для каждого перехода $J\to J+1$ из шести подгрупп, содержащих большое число перекрывающихся линий в диапазоне 15—20 *Мгц*. Учитывая, что в молекуле I отсутствует или весьма мал барьер внутреннего вращения, авторы дают следующее объяснение спектра: каждая подгруппа линий соответствует одному из возбужденных низкочастотных колебательных состояний I, населенность которых значительна при т-ре сухого льда. Линии внутри подгруппы обусловлены центробежным возмущением молекулы, зависящим как от состояния вращения всей молекулы, так и от состояния внутреннего вращения, даже при нулевом потенциальном барьере (РЖХим, 1956, 9082). Спектр, рассчитанный при значениях постоянных центробежного возмущения $D_{Jk} \approx 1$ *кгц* и $G_v \approx 15$ *кгц*, оцененных на основании данных для аналогичных молекул, качественно согласуется с наблюдаемым. Т. Б.

57269. Уширение линий и диэлектрическая релаксация в сжатых газах. Филлипс (Line broadening and dielectric relaxation in compressed gases. Phillips C. S. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2388—2394 (англ.)

Исследован переход от резонансного к релаксационному спектру в микроволновой области при высоких давлениях. Разработан метод изучения диэлектрич. восприимчивости $\chi \equiv k' - 1$ и диэлектрич. потерь k'' газов и жидкостей до давл. 1000 *атм* и т-р 300°. Произведены измерения для $CHClF_2$, N_2O и для смесей $CHClF_2$ с N_2. Во всех случаях $k'-1$ и k'' возрастают при увеличении давления, но кривые на графиках имеют различную форму; в частности, для $CHClF_2$ (особенно при более низких т-рах) $k'-1$ и k'' увеличиваются скачком при определенном давлении. На основании полученных данных объясняется релаксационный характер (с уширенными линиями) вращательных спектров при высоких давлениях. В. У.

57270. Оптические и магнитные свойства гидратированных солей элементов группы железа и доказательство существования ковалентных связей. Оуэн (The colours and magnetic properties of hydrated iron group salts, and evidence for covalent bonding. Owen J.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, № 1169, 183—200 (англ.)

Проведено сопоставление эксперим. данных по поглощению света и по парамагнитному резонансу (ПР) для гидратированных парамагнитных солей элементов группы железа (С) с теорией расщепления уровней энергии магнитных атомов в электрич. поле кристаллич. решетки. Большинство изученных С содержит комплекс $M(H_2O)_6$. Характерный цвет С объясняется переходами между орбитальными энергетич. подуровнями энергии иона М, возникающими в электрич. поле окружающих его молекул воды. По поглощению света в С определяются величины энергетич. интервалов Δ. Из исследований ПР устанавливаются g-факторы, отличие которых от гиромагнитного отношения для свободного электрона определяется теми же величинами Δ. Эти два метода определения интервалов Δ приводят к величинам, различающимся на 15—35%. Это противоречие может быть устранено, если допустить слабую ковалентную σ-связь между ионом М и 6 атомами кислорода. Обмен зарядом между парамагнитным ионом и молекулами воды, как показали расчеты, проведенные методом МО, позволяют получить необходимое уменьшение интервалов Δ и согласующиеся с опытами по ПР значения g-факторов. Расчеты проведены для ионов, содержащих $3d^3$-, $3d^8$- и $3d^9$-электроны. Обсужден вопрос о влиянии ковалентных связей на сверхтонкую структуру спектров ПР. С. А.

57271. Измерения формы спектральной линии и ширины линии парамагнитного резонансного поглощения. Брёйн, Брёйн (Some measurements on the spectral line shape and width of a paramagnetic resonance absorption line. Bruin F., Bruin M.), Physica, 1956, **22**, № 2, 129—140 (англ.)

На частоте 20 *Мгц* изучались форма и ширина линии (ШЛ) парамагнитного резонанса на свободных радикалах в порошке $\alpha\alpha$-дифенил-β-пикрилгидразила в зависимости от т-ры (100—400° К) и конц-ии. Во всем этом интервале форма линии хорошо описывается лорентцовой кривой. Отклонения от лорентцовой кривой имеются лишь со стороны малых полей. Результаты опытов интерпретируются с точки зрения модели обменного сужения (РЖХим, 1954, 15990). Найденная из теории величина ширины $\Delta\omega_{1/2}$ в 35 раз больше наблюденной. От 200 до 370°К ШЛ уменьшается согласно ур-нию $\Delta H_{1/2} = 47 + 35\,700/T$ (в единицах $4\pi\cdot 10^{-3}$ э); первый член объясняется наличием обменного взаимодействия, второй — сужением при тепловом движении. Для изучения зависимости ШЛ от конц-ии порошок растворялся в толуоле; р-р можно было нагревать до 100° С. Расстояние между спинами изменялось также сжатием и разбавлением диамагнитным порошком. ШЛ резко увеличивается при среднем расстоянии между спинами $10{,}5\cdot 10^{-8}$ *см*. Повидимому, в кристаллах с низкой конц-ией спинов обмен более сильный, чем в жидкостях даже с большей конц-ией спинов, и поэтому линия у́же; в р-ре ШЛ больше. С помощью соотношений Крамерса найдена восприимчивость χ'' в резонансе; если $\chi'(H=0, \omega=0) = 3{,}76\cdot 10^{-5}$, то $\chi''(H_0, \omega_0) = 1{,}28\cdot 10^{-4}$. К. В.

57272. Анизотропия спектров электронного парамагнитного резонанса в облученном гликоколе. Иберсфельд, Эрб (Anisotropie des spectres de résonance paramagnétique électronique dans le glycocolle irradié. Uebersfeld Jean, Erb Edmond), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 478—480 (франц.)

Монокристаллы гликоколя облучались смешанным излучением (медленные нейтроны и γ-лучи) с интенсивностью пучка 10^{17} нейтронов на 1 *см²*. Спектр электронного парамагнитного резонанса, обусловленный свободными радикалами, зависит от ориентации монокристалла по отношению к полю. Кристаллы вращались вокруг оси симметрии кристалла и вокруг направления, перпендикулярного оси. При некоторых ориентациях наблюдается триплет, обнаруженный ранее для порошка (РЖХим, 1956, 25513), при других число и положение линий изменяется. Сохраняется лишь симметрия спектра относительно точки с $g = 2$. Наблюдаемая анизотропия соответствует симметрии кристалла. Для того чтобы объяснить поведение спектров, надо допустить присутствие двух типов свободных радикалов. Л. Ш.

57273. Переходы с изменением квантового числа спина на $\Delta M = \pm 2$ в разбавленном этилсульфате гадолиния. Бакмастер ($\Delta M = \pm 2$ transitions in dilute gadolinium ethyl sulphate. Buckmaster H. A.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 1, 150—151 (англ.)

При 90° К наблюдены шесть линий парамагнитного резонанса, обусловленных переходами между магнитными уровнями иона Gd в кристалле этилсульфата с изменением квантового числа спина на $\Delta M = \pm 2$. Кристалл был разбавлен изоморфной солью La в отношении 1 : 200. Переходы с $\Delta M = \pm 2$ возникают благодаря смешению волновых функций уровней. Это смешение обусловлено недиогональными матрич-

ными элементами члена P_2^2 (S_z) спинового гамильтониана и отсутствует, когда поле параллельно гексагональной оси кристалла. В последнем случае переходы не наблюдались; значения параметров получены экстраполяцией. Найдены значения g-фактора: $g_{||} = 1{,}9902 \pm 0{,}002$, $g_{\perp} = 1{,}9901 \pm 0{,}001$, по сравнению с значениями из переходов $\Delta M = \pm 1$: $g_{||} = 1{,}9880 \pm \pm 0{,}001$; $g_{\perp} = 1{,}9901 \pm 0{,}001$. Приведены полученные параметры кристаллич. поля. К. В.

57274. Спектр ядерного магнитного резонанса и структура молекулы борогидрида алюминия. О г г, Р е й (Nuclear magnetic resonance spectrum and molecular structure of aluminium borohydride. O g g R i c h a r d A., Jr, R a y J a m e s D.), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 239—246; Discuss. 246—254 (англ.)

Исследованы спектры H^1 (30,0013 *Мгц*) и B^{11} (12,3 *Мгц*) в жидких AlB_3H_{12} (I) и дейтерозамещенных вплоть до $AlB_3H_3D_9$. В случае протонного спектра был использован метод двойного резонанса, возмущались либо состояния B^{11} (9,6257 *Мгц*), либо состояния Al^{27} (7,8177 *Мгц*). Обнаружена хим. эквивалентность всех протонов в молекуле, протонный спектр I при возбуждении Al аналогичен спектру B_2H_6. Все протоны связаны спин-спиновым взаимодействием с ядрами Al и B. Резонанс B аналогичен резонансу в свободном ионе борогидрида, что указывает на тетраэдрич. расположение 4 протонов около ядра B (РЖХим, 1955, 28303). Статич. модель молекулы не может объяснить все полученные результаты. Можно полагать, что в молекуле I атом Al помещается в центре равностороннего треугольника с атомами B в вершинах, а протоны образуют около каждого атома B тетраэдр, в котором два протона являются внешними, а два образуют мостики между B и Al, при этом происходит обмен внешних протонов и протонов, образующих мостики. Рассмотрены различные механизмы, обусловливающие обмен: перенос иона борогидрида от одной молекулы к другой, заторможенное внутреннее вращение борогидридной группы, туннельный переход протонов через потенциальный барьер. Наличие не зависящего от т-ры мультиплетного характера протонного спектра (расщепление 44 *гц*), обусловленного взаимодействием с Al, свидетельствует о неприменимости первых двух механизмов и о наличии туннельного перехода через высокий потенциальный барьер, выше 14 *ккал/моль*, замораживающий внутреннее вращение. При замене протонов дейтронами частота туннельного перехода уменьшается, что вызывает наблюдаемое изменение ширины резонансных линий H при одновременном возбуждении Al. Исследованы также ядерные резонансные спектры после длительного прогрева паров I при 80° и быстрого охлаждения. Можно предполагать, что имеет место р-ция $2AlB_3H_{12} \rightleftarrows Al_2B_4H_{18} + B_2H_6$. Изменение спектров в зависимости от времени охлаждения показывает, что константа равновесия р-ции зависит от т-ры так, что при 20° доля $Al_2B_4H_{18}$ (II) незначительна, а при 80° II преобладает. При этом должно иметь место необычно большое увеличение энтропии: $\geqslant 50$ *кал/град моль* II при 80°, что может быть объяснено ростом энтропии внутреннего вращения. Отсутствие в II мультиплетной структуры резонансного спектра H из-за взаимодействия с Al подтверждает наличие в II почти свободного вращения, потенциальный барьер ~ 10 *ккал/моль* В остальном структуры I и II аналогичны, в случае II также имеет место туннельный переход протонов. Т. Б.

57275. Протонный магнитный резонанс группы CH_3. III. Механизм реориентации в твердых телах. П о у л с, Г у т о в с к и й (Proton magnetic resonance of the CH_3 group. III. Reorientation mechanism in solids. P o w l e s J. G., G u t o w s k y H. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1692—1699 (англ.)

Сужение линий протонного магнитного резонанса с ростом т-ры в молекулярных кристаллах объясняется реориентацией группы CH_3 относительно оси симметрии H_3 (РЖХим, 1954, 46050). Обсуждается механизм реориентации. Вычислен второй момент резонансной линии в зависимости от т-ры для 3 видов движения группы CH_3. Для броуновского вращения на любые углы функция корреляции такова: $(^1/_2) \exp(-\tau / \tau_c)$ (τ_c — время корреляции) и $\Delta H_2^2 = (^2/_5)\, \alpha^2 [1 + (6/\pi) \operatorname{arctg} \cdot 2\pi\delta\nu\tau_c]$. При $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ $\ln \{[(\Delta H_2)_r/\Delta H_2] \operatorname{tg}(\pi/6) \cdot [\Delta H_2^2 / (\Delta H_2^2)_r - 1]\} = E_a / RT + \text{const}$, где $(\Delta H_2^2)_r = (^2/_5)\, \alpha^2$. Для беспорядочных перескоков группы CH_3 от одной дискретной ориентации к другой со скоростью $1/\tau_c$ при наличии потенциального барьера вида $U = (^1/_2)\, U_0 (1 + \cos 3\varphi)$ функция корреляции пропорциональна $\exp(-3 \mid \tau \mid : 2\tau_c)$, и зависимость ΔH_2^2 от $(^2/_3)\, \tau_c$ совпадает с зависимостью ΔH_2^2 от τ_c в случае вращения на любые углы. Так как для сужения резонансной линии достаточны низкие частоты реориентации группы $CH_3 \sim 2 \cdot 10^4$ *гц*, то ответственным за реориентацию может быть туннельный переход протонов из одного потенциального минимума в другой. Частота корреляции $\nu_c = {}^1/_2 \pi\tau_c = \Sigma_i a_i \Delta\nu_i$, где i — номер уровня крутильных колебаний, $\Delta\nu_i$ — расщепление i-го уровня, равное частоте проникновения через барьер для частицы на данном уровне, $a_i \sim \exp(-E_i / RT)$ — вероятность пребывания на i-ом уровне. Вследствие беспорядочности туннельных переходов зависимость ΔH_2^2 от ν_c должна быть такой же, как и для классич. перескоков группы CH_3, но зависимость ν_c от т-ры будет $\nu_c \sim \Sigma_i \exp(-E_i / RT)\, \Delta\nu_i$. Все три рассмотренные модели достаточно хорошо согласуются с данными по протонному резонансу для CH_3CCl_3, $(CH_3)_2CClNO_2$, $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ при соответствующем выборе параметра: «энергии активации» или высоты потенциального барьера. Полученные из классич. моделей значения $\nu_0 = 10^7—10^8$ *гц* слишком низки для рассматриваемых процессов, однако естественны в случае туннельных переходов. Предположение о туннельном характере движения подтверждается значением E_a. Классич. движение дает $E_a \simeq 2{,}2$ *ккал/моль*, при этом с учетом нулевых колебаний потенциальный барьер $\sim 2{,}5$ *ккал/моль* и частота туннельных переходов для основного состояния крутильных колебаний $2{,}5 \cdot 10^6$ *гц*, благодаря чему линия оставалась бы узкой вплоть до 0°K. Сравнение эксперим. данных с рассчитанными для туннельного перехода дает высоту потенциального барьера 5—6 *ккал/моль*, при этом классич. механизм вращения CH_3 оказывается несущественным. Для $(CH_3)_2CCl_2$ сравнение с классич. моделью дает $\nu_0 = 6{,}4 \cdot 10^{11}$ *гц*, $E_a = 5{,}2$ *ккал/моль*. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 46051. Т. Б.

57276. Понятие температуры и эффект ядерной поляризации Оверхаузера. С л и к т е р (Concept of temperature and the Overhauser nuclear polarization effect. S l i c h t e r C h a r l e s P.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1822—1823 (англ.)

Преимущественная ориентация спинов ядер (СЯ) в одном направлении (поляризация) может возникнуть благодаря сверхтонкой связи электронов и ядер, когда имеется резонансное поглощение спинами электронов (РЖХим, 1955, 54444). Максим. поляризация получается при полном насыщении электронного резонанса (РЖХим, 1956, 31701). Однако возникает следующее возражение. Полное насыщение соответствует беско-

нечной т-ре системы спинов электронов (СЭ); тогда бесконечную т-ру должна иметь и система СЯ, так как имеется тепловой контакт (сверхтонкое взаимодействие) между этими системами. При бесконечной т-ре все уровни спинов ядер заселены одинаково, и поляризация невозможна. Автор показал ошибочность этого вывода. При насыщении к системе СЭ неприменимо понятие т-ры. Число спинов со спином $S_z = {}^1/_2$ и $- {}^1/_2$ одинаково. Подсистемы $S_z = {}^1/_2$ и $- {}^1/_2$ описываются двумя распределениями Ферми. Поскольку в них содержится равное число электронов, вершины этих распределений не совпадают. Но нет такой т-ры, при которой вершины распределений могут быть смещены; поэтому выводы из рассуждений, включающих понятие т-ры, неверны. Понятие т-ры применимо к СЭ в системе координат, вращающейся с ларморовой частотой. В этой системе зеемановская энергия СЭ равна нулю и вершины распределений Ферми совпадают. Зеемановская энергия системы СЯ равна: $(\gamma_n - \gamma_e) hH_0 \Sigma_j I_{zj}$, где γ_n, γ_e — гиромагнитные отношения ядер и электронов соответственно; I_{zj} — проекция спина ядра i на ось z. $|\gamma_e| \gg |\gamma_n|$; поэтому расщепление уровней энергии СЯ в магнитном поле очень велико, что соответствует наличию сильной поляризации ядер. К. В.

57277. Дираковская векторная модель для взаимодействия связанных ядерных спинов с электронами. Мак-Коннелл (Dirac vector model for electron coupled nuclear spin interactions. McConnell Harden M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2454 (англ.)

С точки зрения дираковской векторной модели взаимодействия спинов объясняется возникновение спин-спиновых мультиплетов в ядерном резонансе (РЖХим, 1956, 6162; 9073). Последние обусловлены взаимодействием типа $\mathbf{I}_i\mathbf{I}_j$ между спинами ядер ($\mathbf{I}$ — спин ядра). Оказывается, что взаимодействие типа $\mathbf{I}_i\mathbf{I}_j$ может возникнуть и тогда, когда спины $\mathbf{I}_i$, $\mathbf{I}_j$ непосредственно не связаны. Согласно общей теории (РЖХим, 1955, 48308), энергия связи между спинами ядер $\mathbf{I}_i$, $\mathbf{I}_j$ пропорциональна матричному элементу $\langle 0 \mid \mathbf{S}_i\mathbf{S}_j \mid 0 \rangle$ оператора $\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$, где $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{S}_j$ — операторы спинов электронов, с которыми связаны ядра i, j. Согласно векторной модели Дирака, часть оператора энергии системы взаимодействующих диполей, зависящая от спина (обменная энергия), имеет вид: $H' = -({}^1/_2)\,\Sigma_{j>i} K_{ij}(1 + 4\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$, где K_{ij} — обменный интеграл. K_{ij} отличен от нуля, если плотности электронов i и j перекрываются. В этом случае отлична от нуля энергия связи спинов ядер $\mathbf{I}_i$, $\mathbf{I}_j$. Если $K_{ij} = 0$, то спины $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{S}_j$, не связанные непосредственно, могут взаимодействовать через спин $\mathbf{S}_r$; в этом случае K_{ir}, $K_{jr} \neq 0$. Так может возникнуть цепочка взаимодействующих последовательно спинов. В качестве примера рассматривается связь спинов протонов, разделенных одним атомом углерода: H — C — H'. s- и s'-электроны H и H' связаны с p и p'-электронами C: $|K_{sp}| = |K_{s'p'}| \neq 0$; кроме того, отличен от нуля интеграл $K_{pp'}$. Тогда $\langle 0 \mid \mathbf{S}_H\mathbf{S}_{H'} \mid 0 \rangle = -({}^3/_{16})(K_{pp'}/K_{sp})$. Найденная величина согласуется с наблюденной. Моделью Дирака можно также объяснить сверхтонкую структуру резонансной линии свободных радикалов. К. В.

57278. Ядерная спин-решеточная релаксация в твердом водороде. Сугавара (Nuclear spin-lattice relaxation in solid hydrogen. Sugawara Tadashi), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 759 (англ.)

При т-ре 4,2° К исследовался твердый водород (ТВ), содержащий 71, 66 и 52% ортоводорода, а при т-ре 1,2° К — ТВ, содержащий 69% ортоводорода. На частоте 8,2 *Мгц* получены кривые насыщения (КН) ядерного резонансного поглощения. Согласно теории (РЖХим, 1955, 33862), нижний вращательный уровень ($J = 1$) ортомолекулы расщеплен на три подуровня. Ядерная спин-решеточная релаксация в основном осуществляется за счет переходов между этими подуровнями. Спектр поглощения ортоводорода при высоких т-рах имеет один пик, при понижении т-ры появляются еще два боковых пика. Из формы полученных КН сделаны выводы: двум боковым пикам соответствует только одно время релаксации $T \approx 0{,}5$ сек.; для центрального пика T имеет непрерывное распределение: при высокой конц-ии ортоводорода — с плоским максимумом, при низкой конц-ии — с двумя пиками. Точное распределение T не получено из-за отсутствия теории явления насыщения в ТВ. Изучалось влияние O_2 на T в связи с его влиянием на скорость орто-пара-конверсии в ТВ. Конц-ия кислорода была доведена до 0,05%, но его влияния на КН не было обнаружено. У. К.

57279. О соотношении между временами релаксации и вероятностями перехода в ядерном резонансе (магнитном и квадрупольном). I. II. Люрса (Sur la relation entre les temps de relaxation et les probabilités de transition en résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire). I. II. Lurçat François), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2402—2403; № 26, 2517—2518 (франц.)

I. Общий метод рассмотрения спектра времен релаксации (РЖХим, 1956, 53868) применен к случаю ядерного резонанса (магнитного и квадрупольного). Если N_m — населенность m-го ориентационного уровня ядра ($m = -I, -I + 1, \ldots I$), N_m^0 — равновесное значение N_m и $n_m = N_m - N_m^0$, то приближенно $dn_m/dt = \Sigma_{m'=-I}^{I} W_{mm'}(n_{m'} - n_m)$, где $W_{mm'} = W_{m'm}$ — вероятности переходов. Тогда в случае ядерного резонанса магнитный момент равен: $\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z^0 = \gamma\hbar\Sigma_m m n_m = \gamma\hbar I(\mathbf{d}, \mathbf{n})$, где $\mathbf{d}$ и $\mathbf{n}$ — соответственно векторы с компонентами n_m и m/I. В случае квадрупольного резонанса компонента тензора плотности квадрупольного момента: $D_{zz} - D_{zz}^0 = eQ\Sigma_m[3m^2 - I(I+1)]/I(2I-1) = eQ(\mathbf{q}, \mathbf{n})$, где $\mathbf{q}$ — вектор с компонентами $[3m^2 - I(I+1)]/I(2I-1)$. Векторы $\mathbf{d}$ и $\mathbf{q}$ раскладываются в ряды по собственным векторам матрицы $\mathbf{A}$ с компонентами $A_{mm'} = W_{mm'}$ ($m \neq m'$), $A_{mm} = -\Sigma_{m'} W_{mm'}$. Из определений компонент матрицы $\mathbf{A}$ и условия $A_{ij} = A_{-i,-j}$ следует, что $\mathbf{A}$ содержит два инвариантных подпространства: $\mathscr{E}$ ($n_m = n_{-m}$) и $\mathscr{M}$ ($n_m = -n_{-m}$), к которым относятся соответственно векторы $\mathbf{q}$ и $\mathbf{d}$. Каждое подпространство имеет I измерений, так что $2I$ не нулевых собственных значений матрицы $\mathbf{A}$ приводят к I временам спин-решеточной релаксации для магнитного резонанса и I временам релаксации для квадрупольного резонанса.

II. Результаты предыдущей части применимы к рассмотрению простейших частных случаев. Если $I = 1$, то времена спин-решеточной релаксации для магнитного и квадрупольного резонанса соответственно равны $T_1^M = (A_1 + 2A_2)^{-1}$ и $T_1^Q = (3A_1)^{-1}$, где A_1 и A_2 — соответственно вероятности переходов $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. Если $I = 1$, то $T_1^Q = [2(A_1 + A_2)]^{-1}$, $T_1^M = (2A_1)^{-1}$, $T_2^M = (2A_2)^{-1}$. Закон релаксации $\mathbf{M}_z$ имеет вид: $d\mathbf{M}_z/dt = -({}^2/_5)(A_1 + 4A_2)(\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_z^0) - ({}^4/_{15})(A_1 - A_2)(g/o)(O_{zzz} - O_{zzz}^0)$, где g — фактор Ланде, $\mu_n o$ — октупольный момент ядра,

μ_n — магнетон, O_{zzz} — компонента тензора плотности октупольного момента. Следовательно, изучение релаксации $\mathbf{M}_z$ позволяет определить октупольную связь ядер в кристалле и жидкости. О. П.

57280. **Резонансные переходы под влиянием возмущений с двумя или больше частотами. Рамзи** (Resonance transitions induced by perturbations at two or more different frequencies. Ramsey Norman F.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1191—1194 (англ.)

Во многих опытах по магнитному резонансу одновременно с переменным полем резонансной частоты $\omega_0 = \gamma H_0$ могут присутствовать переменные поля с отличными от ω_0 частотами. Эти поля могут возникнуть как гармоники ω_0 в катушке, при соударениях с парамагнитными молекулами в опытах по ядерному резонансу и т. д. Благодаря наличию этих полей изменяется резонансная частота первого поля: $\omega_{\text{рез}} \neq \gamma H_0$. Пусть перпендикулярно к постоянному полю H_0 наложены вращающиеся переменные поля H_1 и H_2 с частотами ω_1 и ω_2. В системе координат, вращающейся со скоростью ω_2, величина эффективного поля равна $H_{\text{эфф}} = [(H_0 - \omega_2 / \gamma)^2 + H_2^2]^{1/2}$; резонанс в этой системе происходит на частоте $\gamma H_{\text{эфф}}$, а в неподвижной $\omega_{\text{рез}} = \omega_2 + \gamma H_{\text{эфф}}$. Если $\omega_0 - \omega_2 \gg \gamma H_2$, $\omega_{\text{рез}} = \omega_0 + (\gamma H_2)^2 / 2(\omega_0 - \omega_2)$. Эта же задача решена квантовомеханически для случая двух состояний p и q, между которыми имеются переходы. Рассмотрен случай, осуществляющийся в опытах по резонансу в атомных пучках: атомы в пучке в течение времени τ движутся в переменном поле частоты ω, затем в течение времени T в поле с частотой ω_2. Путем решения зависящих от времени ур-ний Шредингера найдена вероятность $P_{p,q}$ перехода частицы из состояния p в состояние q: $P_{p,q} \sim \cos^2(\frac{1}{2}\lambda_2 T)$; λ_2 зависит от частот ω и ω_2. Очевидно, резонансной будет такая частота $\omega = \omega_{\text{рез}}$, когда $P_{p,q}$ максимальна; для этого нужно, чтобы $\lambda_2 = 0$. Из этого условия найдена резонансная частота $\omega_{\text{рез}}' = \omega_0 + (2b_2)^2 / 2(\omega_0 - \omega_2)$; в случае, когда p, q — состояния магнитного момента, $2b_2 = \gamma H_2$. Рассмотрено смещение частоты $\omega_{\text{рез}} - \omega_0$, когда а) $|\omega_0| \gg |\omega_2|$, б) $|\omega_0| \ll |\omega_2|$. Аналогичная ф-ла для $\omega_{\text{рез}} - \omega_0$ получена для числа состояний > 2. Обсуждается применение полученной ф-лы для $\omega_{\text{рез}} - \omega_0$ в конкретных случаях: резонанс в атомных пучках 1) в присутствии гармоник от основной частоты, 2) когда постоянное поле H_0 неоднородно. Подчеркивается, что если переменные поля H_1 и H_2 не вращаются вокруг H_0, а имеют линейную поляризацию, то вклады в смещение $\omega_{\text{рез}} - \omega_0$ от левовращающейся и правовращающейся компонент линейно поляризованного поля взаимно компенсируются. Это справедливо, пока ω_2 далеко от резонансной частоты. С точки зрения развитой теории рассматривается смещение резонансной частоты в ядерном резонансе благодаря переменному полю, возникающему при соударениях дипольных молекул. Частота соударений $\omega_i = 1/\tau_c \gg (W_p - W_q)/\hbar \gg \gamma H_\sigma$ (τ_c — время корреляции теплового движения, H_σ — перпендикулярная к H_0 компонента переменного поля, создаваемого движением дипольных молекул); из этих неравенств $\omega_{\text{рез}} = \omega_0$. В отсутствие соударений ω_i — частота ларморовой процессии парамагнитных молекул; эта частота может быть небольшой и $\omega_{\text{рез}} \neq \omega_0$. К. В

57281. **Ядерный магнитный резонанс. Смит** (Nuclear magnetic resonance. Smith J. W.), Sci. Progr., 1956, **44**, № 174, 261—274 (англ.)

Обзор. Библ. 31 назв. М. П.

57282. **Магнетизм и стереохимия. Нюхольм** (Magnetism and stereochemistry. Nyholm Ronald S.), J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1955, (1956), **89**, № 1, 8—29 (англ.)

Обзор. Библ. 39 назв. М. Д.

57283. **О циклопентадиениде марганца и некоторых химических реакциях нейтральных *бис*-циклопентадиенильных соединениях металлов. Уилкинсон, Коттон, Бермингем** (On manganese cyclopentadienide and some chemical reactions of neutral *bis*-cyclopentadienyl metal compounds. Wilkinson G., Cotton F. A., Birmingham J. M.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **9**, № 2, 95—113 (англ.)

Более подробно, чем в предварительном сообщении (РЖХим, 1955, 16152), изложено получение $(C_5H_5)_2Mn$ (**I**) и $(C_5H_5)_2Mg$ (**II**) и изучены свойства этих в-в. **I** в интервале т-р 67—432° К обнаруживает антиферромагнитные свойства; т-ра Неэля 134 ± 2° К; между 200 и 420° К удовлетворяется закон Кюри—Вейсса с $Q = -492°$ К и $c = 6{,}43$. При 432° К наблюдается резкий разрыв непрерывности кривой $1/\chi \sim T$, сопровождающийся изменением окраски от коричневой до светло-розовой. Розовая форма устойчива до т.пл. при 446° К. Зависимость χ коричневой формы от напряженности поля отличается от других антиферромагнитных в-в. Из значения c для $\mu_{\text{эфф}}$ найдено 7,18 $\mu_в$, так что вплоть до т-ры перехода имеет место кооперативное взаимодействие. У розовой формы $\mu_M = +10\,250 \cdot 10^{-6}$, так что $\mu_{\text{эфф}} = 5{,}9\ \mu_в$ (при $Q = 0$). Жидкий **I** подчиняется закону Кюри до 530° К с $\mu_{\text{эфф}} = 5{,}9$. То же значение $\mu_{\text{эфф}}$ найдено для разб. жидких и твердых (в **II**) р-ров **I**. На основании магнитных данных авторы заключают, что **I** образуется за счет электростатич. сил между ионами Mn^{2+} и $C_5H_5^-$, поскольку наличие 5 неспаренных электронов не согласуется со связями «сандвичевого» типа. ИК-спектры **I** и **II** сходны между собой и отличаются от ИК-спектра $Fe(C_5H_5)_2$ (**III**). Полоса 1410 *см*$^{-1}$ (колебания кольца) в **I** и **II** менее интенсивна, поскольку кольцо в $C_5H_5^-$ имеет более олефиновый характер, чем в **III**. В **I** и **II** наблюдаются полосы CH 3150, 3105 и 3060 *см*$^{-1}$. Для подтверждения ионного характера связи в **I** и **II** изучены обменные р-ции **I**, **II** и *бис*-циклопентадиенильных соединений V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Для **III** обмен с изотопным ионом Fe^{2+} не наблюдался в течение 12 месяцев. **I** и **II** быстро количественно реагирует с $FeCl_2$ с образованием **III** и MCl_2, тогда как $(C_5H_5)_2Ni$ не реагирует совсем, $(C_5H_5)_2Co$ и $(C_5H_5)_2V$ окисляются в $(C_5H_5)_2M^+$, $(C_5H_5)_2Cr$ (**IV**) реагирует с образованием $FeCl_3$ с выходом 70%. Аналогично **I** и **II** мгновенно полностью гидролизуются, также как C_5H_5Na (**V**) под действием H_2O, 3 н. HCl и 3—4 н. HNO_3, частично гидролизуется **IV**, тогда как остальные в-ва не реагируют или окисляются; **I**, **II** и **V** вступают в диеновый синтез с $(C_6H_5)_2Co$ и малеиновым ангидридом, тогда как другие в-ва менее реакционноспособны а **III** не реагирует. Р-ры **I**, **II**, **IV** и $(C_5H_5)_2V$ в жидком аммиаке обладают электропроводностью 10^{-4}—10^{-5} *ом*$^{-1}$ а р-ры **III**, $(C_5H_5)Ni$ и $(C_5H_5)_2Co$ не проводят тока. **I** и **II** реагируют также с CO_2, CS_2, $CHCl_3$ и др., так что хим. данные подтверждают предположение о ионном характере. Авторы полагают, что ионный характер **I** связан с повышенной стабильностью иона Mn^{2+}. Они указывают, что в ионной молекуле анионы $C_5H_5^-$ должны располагаться по разные стороны катиона, так что сходство структур **I**, **II** и «сандвичевых» соединений не является аргументом против вывода о ионном характере. Связи в **IV** и $(C_5H_5)_2V$ имеют промежуточный частично ионный, частично ковалентный характер. Измерены давления пара **I** в интервале 298—525° К; для твердого в-ва lg p (*мм*) = 10,58 —

—3780/*T*, теплота сублимации 17,3 *ккал/моль*; теплота плавления 6,3 *ккал/моль*; для жидкости $\lg p(мм) = -5{,}93-2615/T$; теплота 12,0 *ккал/моль*; т. кип. 245°; константа Трутона 23,1. М. Д.

57284. Магнитная восприимчивость и свободная энергия бромистого графита. Хеннинг, Мак-Клелленд (Magnetic susceptibility and free energy of graphite bromide. Hennig G. R., McClelland J. D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1431—1435 (англ.)

Методом Фарадея измерена магнитная восприимчивость остаточных соединений бромистого графита. Образцы соединений получены выдерживанием графита в течение 24 час. в парах над р-рами Br_2 в CCl_4 при т-ре 25° с последующим выдерживанием в открытых сосудах в течение 6 суток для удаления избытка брома. Кол-во прочно удерживаемого графитом брома составляло от 0,0165 до 1,003 ат. % Br/C. При увеличении содержания брома в графите диамагнетизм, после очень слабого подъема, падает. «Общая восприимчивость» (сумма восприимчивостей, измеренных по трем ортогональным направлениям) у чистого графита равна $-20{,}57\cdot10^{-6}$, а при максим. содержании брома $-15{,}44\cdot10^{-6}$. Ранее (РЖХим, 1953, 6111) было показано отсутствие атомов брома в графите. Бром, реагируя с графитом, частично ионизируется и поэтому удаляет электроны из решетки графита (не искажая ее). По мнению авторов, эксперим. значения диамагнетизма остаточных соединений хорошо совпадают с рассчитанными при условии диссоциации и ионизации двух из каждых одиннадцати молекул Br_2 в графите. Ионизация графита снижает его энергию Ферми. Для слоистых соединений это снижение равно $\varepsilon_1 - \varepsilon_m = \Delta = 3{,}5\,RT\ln(p_m/p_0)$, для остаточных соединений числовой коэфф. равен 2,75 (ε — энергия электрона в графите, p — давление паров Br_2, p_0— давление Br_2 в равновесии с бесконечно разбавленным соединением брома с графитом, при этом $m = 1$; m — число электронов, перешедших от графита к брому). В. Б.

57285. Свойства, конфигурация и корреляция отличий в поведении оптически активных веществ. Кун (Eigenschaften, Konfiguration und Korrelation der Unterschiede im Verhalten optisch aktiver Stoffe. Kuhn Werner), Angew. Chem., 1956, **68**, № 3, 93—103 (нем.)

57286. Изучение зависимости оптической активности от химического строения. Часть XXXIX. Вращательная дисперсия β-сульфонилфенила *d*-камфоры и *о*-, *м*- и *п*-хлорфениламида. Сингх, Амма (Studies on the dependence of optical activity on chemical constitution. Part XXXIX. The rotatory dispersion of *d*-camphor-β-sulphonyl-phenyl-and *o*-, *m*- and *p*-chlorophenyl-amides. Singh Bawa Kartar, Amma M. K. Parukutty, Miss), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 9, 657—665 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 18338) исследована вращательная дисперсия β-сульфонилфениламида *d*-камфоры и его трех хлорпроизводных (*о*-, *м*- и *п*-) при 13 длинах волн в видимой области спектра (от $\lambda=6708$ А до $\lambda=4358$ А) в 7 р-рителях. Дисперсия является «простой», так как она может быть выражена одночленным равенством Друде $[\alpha]_\lambda=k/(\lambda^2-\lambda_0^2)$, где k — вращательная постоянная и λ_0^2— постоянная дисперсии. Найдено, что β-сульфонилфениламид камфоры и его хлорзамещенные имеют более высокую вращательную способность, чем β-сульфонаты камфоры. Дисперсия связана с низкой частотой соответствующей кетонной группы камфоры и иногда с высокой частотой, характерной для насыщ. молекул. Порядок возрастания значений «характеристических» длин волн λ_0 для различных изомеров (незамещ. *п*-, *м*- и *о*-) не идет параллельно с ходом других двух постоянных [α] и *k*. Н. Б.

57287. Физические свойства галогенфторидов. V. Пятифтористый бром. Дипольный момент в парах и диэлектрическая проницаемость жидкости. Роджерс, Пруэтт, Томпсон, Спирс (Physical properties of the halogenfluorides. V. Bromine pentafluoride. The electric dipole moment in the vapor state and the dielectric constant of the liquid. Rogers Max T., Pruett Richard D., Thompson H. Bradford, Speirs John L.), Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 44—45 (англ.)

Из температурной зависимости диэлектрич. проницаемости ε пара найден дипольный момент μ BrF_5 $1{,}51 \pm 0{,}1$ *D*. Это значение согласуется со структурой молекулы в виде квадратной призмы и исключает конфигурации в виде тригональной бипирамиды и плоскую пентагональную. ε жидкости в пределах от —12 до +25° выражается ур-нием $\varepsilon = 8{,}20-0{,}0177\ t$. Сопоставление эксперим. значения ε с вычисленным из μ указывает на то, что BrF_5 в жидком состоянии ассоциирован незначительно. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 49904. А. З.

57288. Сравнение дипольных моментов сульфидов, сульфоксидов и сульфонов. Кампер, Уокер (A comparison of the dipole moments of sulphides, sulphoxides, and sulphones. Cumper C. W. N., Walker S.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 2, 193—199 (англ.)

Измерены дипольные моменты (μ в *D*) в бензоле метилциклогексилсульфида (1,66),-сульфоксида (4,14) и -сульфона (4,63), 2-карбетоксиэтил-*н*-бутилсульфида (2,26) и -сульфона (4,25). Из полученных данных и значений, приведенных в литературе, вычислены разности моментов групп S—R и S—*н*-C_3H_7 в сульфидах. Аналогичные вычисления произведены для эфиров, хлоридов и иодидов. Разности для сульфидов и для эфиров больше разностей для хлоридов и иодидов на 0,03 *D* в случае R алифатич. и на 0,37 *D* при R ароматич. Это объясняется тем, что в хлоридах и иодидах мезомерный эффект больше, чем в сульфидах и эфирах. В сульфоксидах и сульфонах изменения моментов при образовании связи SO $\approx 3D$ для алифатич. соединений, что указывает на то, что она является двойной ковалентной связью; μ для SO больше в ароматич. соединениях и в сульфонах больше, чем в сульфоксидах. А.З.

57289. Дипольные моменты некоторых производных дифенилсульфидов. Часть II. Ролла, Санези, Леандри (I momenti elettrici di taluni derivati del difenilsolfuro. Nota II. Rolla Mario, Sanesi Manlio, Leandri Giuseppe), Ann. chimica, 1954, **44**, № 5-6, 424—429 (итал.)

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности определены дипольные моменты производных дифенилсульфида (в *D*): 4,4′-дихлор-0,56; 3,3′-дихлор-1,9; 2,2′-дихлор-3,29; 4,3′-дихлор-1,42; 4,2′-дихлор-2,09; 3,2′-дихлор-2,58; 4-хлор-1,52; 3-хлор- 1,89; 2-хлор-2,62. Часть I см. Ann. chimica, 1952, 42,664. А. М.

57290. Дипольные моменты некоторых производных пиридина и хинолина. Роджерс (The electric moments of some derivatives of pyridine and quinoline. Rogers Max T.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 125—126 (англ.)

Определены дипольные моменты (μ в *D*) в бензоле производных пиридина: 2-амино-(I) 2,06, 4-амино -II 3,97, 2-нитро-(III) 5,06, 4-нитро-(IV) 1,61, 1-метил-2-хинолона (V) 3,72, 2-оксихинолина (VI) 1,66 и в диоксане 2-оксихинолина (VII) 3,45. μ **I**, **II**, **III**, **IV** и **V** хорошо согласуются с значениями, вычисленными из моментов связей (C — N 0,4, C = O 3,1). μ **VI**

значительно ниже вычисленного. По мнению автора, VI находится в бензоле в енольной форме, в диоксане — в кето-форме. А. З.

57291. Поляризация парообразного азобензола. Фриман, ЛеФевр, Рао, Росс (The polarisation of azobenzene as a vapour. Freeman H. C., Le Fèvre R. J. W., Rao D. A. A. S. Narayana, Ross I. G.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3840—3843 (англ.)

Измерена полная поляризация P азобензола в пределах т-р 236—338° и давлений 30—230 *мм* рт. ст. Среднее значение P 67,6±1,5 *см*³, так что атомная поляризация составляет ~ 9 *см*³. А. З.

57292. Влияние изотопного замещения на дипольные моменты двухатомных молекул. Олтшуллер (Isotope effect on the dipole moments of diatomic molecules. Altshuller Aubrey P.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 2241—2242 (англ.)

Предложена ф-ла для вычисления разницы в дипольных моментах двухатомных молекул при замещении одного из атомов его изотопом: $(\Delta\mu)_{\text{ср}} = [3eb_1^2 \times \times(\alpha_1 + \alpha_2)/2a^4]\,[1 - (M_1/M_2)^{1/2}]$, где e — заряд электрона, b_1 — амплитуда колебания одной из изотопных молекул, M_1 и M_2 — приведенные массы изотопных молекул, α — поляризуемость, a — межъядерное расстояние. Для изотопных молекул галогенидов Na, K, Rb и Cs значения $(\Delta\mu)_{\text{ср}}$ порядка 10^{-4} D, для галогенидов Li порядка 10^{-3} D. А. З.

57293. Современное состояние вопроса о моментах связей. Курита (結合モーメントの最近の研究. 栗田雄喜生)，化學の領域，Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 1, 24—31 (япон.)

Обзор. Библ. 18 назв. М. П.

57294. Диэлектрический релаксационный анализ при эллипсоидальной форме молекул. Поли (Ellipsoidal molecular shape and dielectric relaxation analysis. Poley J. Ph.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 8, 1466 (англ.)

Исследовано влияние эллипсоидальной формы молекулы на кривую релаксации. Для эллипсоидальных молекул (полуоси a, b и c) с дипольным моментом в направлении оси a и с фактором деполяризации A_a получено ур-ние $(4\pi N \mid 3kT)\,\mu^2/(1 + j\omega\tau) = (2\varepsilon^x + 1)(\varepsilon^x - \varepsilon_\infty)\{\varepsilon^x - (\varepsilon^x - \varepsilon_\infty)A_a\}^2/(2\varepsilon^x + \varepsilon_\infty)\,\varepsilon^x\{\varepsilon^x - (\varepsilon^x - 1)A_a\}\cdot\{1 + (\varepsilon_\infty - 1)A_a\}^2$, решая которое автор строит кривую $(\varepsilon'', \varepsilon')$, как функцию $\omega\tau$ и A_a. А. З.

57295. Радиусы ионов, молекулярная рефракция, поляризуемость и показатели преломления неорганических соединений. Сообщение I. Соединения типа АВ (галогениды щелочных металлов) одновалентных ионов с электронной структурой типа инертного газа. Кордес (Ionengröße, Molekularrefraktion bzw. Polarisierbarkeit und Lichtbrechung bei anorganischen Verbindungen. I. Mitteilung. AB—Verbindungen mit einwertigen edelgasähnlichen Ionen (Alkalihalogenide). Kordes Ernst), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 6, 551—560 (нем.)

Для галогенидов щел. металлов предложено эмпирич. соотношение, связывающее молекулярную рефракцию с радиусами ионов $MR = (0{,}602\cdot 1/f)\,(r_+^3 + r_-^3)C_{\text{VI}}$ *см*³, где постоянная $c = 1{,}365$ (линия D), постоянная f зависит от координационного числа решетки и определяется приближенно по Паулингу, индекс VI показывает, что радиусы ионов взяты для решетки с координационным числом 6. Два других эмпирич. соотношения $MR = (1/f)\,(\sqrt[c]{(R_0)_+} + \sqrt[c]{(R_0)_-})^c_{\text{VI}}$ и $\alpha = (1/f)\,(\sqrt[c]{(\alpha_0)_+} + \sqrt[c]{(\alpha_0)})^c_{\text{VI}}$ связывают молекулярную рефракцию и поляризуемость с соответствующими величинами для ионов в кристалле. При помощи предложенных соотношений вычислены молекулярные рефракции, поляризуемости и показатели преломления галогенидов щел. металлов. Вычисленные значения перечисленных величин находятся в удовлетворительном согласии с эксперим. данными. В. А.

57296. Рефракции связей, дисперсии связей и рефракции колец в циклополиметиленсиланах. Смит (Bond refractions, bond dispersions and ring refractions in *cyclo*polymethylenesilanes. Smith Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 8, 1286—1290 (англ.)

По литературным данным вычислены рефракции связей циклотриметиленовых, циклотетраметиленовых и циклопентаметиленовых групп, связанных с кремнием, $r[\text{Si}(\text{CH}_2)_n]$. Получены значения R_D соответственно 18,06; 22,42, 26,90 *см*³. Для дисперсии связей $d[\text{Si}(\text{CH}_2)_5]$ получены значения для линий $F - C$ 0,459, $G - C$ 0,712 *см*³. Вычисление рефракции колец (D-линия) дало для перечисленных систем 0,51, 0,36 и 0,11 *см*³. А. З.

57297. Молекулярные объемы и структурная химия. Мак-Гауан (Molecular volumes and structural chemistry, McGowan J. C.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 3, 193—208 (англ.)

Для металлов справедливо приближенное значение парахора $v_p = 2{,}89\, v_0 + 30$, где v_0 — мол. объем при абс. нуле. Для щел. металлов и элементов с атомными номерами ниже 20 $v_p = 24{,}7\Sigma\, n - A(N-1)$, где Σ_n — сумма главных квантовых чисел; N — атомный номер; коэфф. A для элементов от H до K равен 5,55, от K до Cs 4,55, после Cs 3,55. По этому правилу автор составил таблицу парахоров элементов периодической системы. Молекулярные парахоры вычисляются путем сложения атомных парахоров всех атомов в молекуле за вычетом 18,6 для каждой связи, независимо от ее характера (простая, двойная или тройная). Вычисление парахоров ионов поясняется примером. Li^+ имеет 2 электрона в K-оболочке, и его парахор равен 24,7—2·5,55=13,6. Парахор иона K^+ рассчитывается из парахора аргона 53,85—5,55 = 48,3. Аналогично вычисляются парахоры других ионов. Вычислены ван-дер-ваальсовы радиусы для ряда элементов по ур-нию $v_p = 9{,}85\, r^3$. Сравнение полученных значений с радиусами, найденными Паулингом, показывает, что атомный парахор характеризует размеры атомов. Грубая зависимость имеется между атомным парахором и ковалентными радиусами. Даны примеры применения парахоров при изучении ионов в водн. р-рах. А. З.

57298. Динамическое равновесие инвертированных изомеров в кристаллической фазе. Йосино (Dynamic equilibrium of inverted isomers in a crystalline phase. Yoshino Tsuneo), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1974 (англ.)

С целью изучения поворотной изомерии в *транс*-1,4-дихлорциклогексане (I) исследованы ИК-спектры I в р-ре и кристаллич. состоянии. В р-ре отношение интенсивностей полос поглощения меняется в зависимости от р-рителя; разные полосы приписываются *ЭЭ*- и *АА*-формам I. При кристаллизации (т. пл. 102°) сохраняются полосы, отнесенные к обеим формам, причем отношение числа молекул в *АА*- и *ЭЭ*-формах в кристалле при комнатной т-ре равно 1/5. При дальнейшем охлаждении интенсивность полос, соответствующих *АА*-форме (в частности 557 *см*⁻¹), ослабевает, а интенсивность полос, соответствующих *ЭЭ*-форме (в частности 168 *см*⁻¹), увеличивается. При —80° полосы, соответствующие *АА*-форме, исчезают. Так как этот процесс обратим, то эти изменения связаны не с переходом из метастабильной фазы в стабильную, а со сдвигом равновесия в стабильной гомог. фазе. О. П.

57299. Стереохимические следствия внутримолекулярных сил притяжения. Сас (Stereochemical consequences of intramolecular attractive forces. Szasz G. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2449—2450 (англ.)

В то время как в *н*-бутане и газообразных 1,2-дихлорэтане и 1,2-дибромэтане имеется значительная разность энергий ΔE между поворотными изомерами, в газообразных хлористом и бромистом *н*-пропилах $\Delta E \approx 0$. Это, вероятно, объясняется тем, что повернутая форма стабилизована значительным электростатич. притяжением между атомом галогена и метильной группой. Авторы указывают, что и в других галогенозамещенных углеводородах силы притяжения могут увеличить стабильность конфигураций, которые обычно по стерич. причинам считаются нестабильными. В частности. в жидких хлористом, бромистом и иодистом изобутилах $\Delta E \approx 0$, в то время как в изопентане и 1,1,2-трихлорэтане ΔE порядка нескольких *ккал/моль*. В галогенозамещенных *втор*-бутилах имеются все три возможных поворотных изомера в то время, как одни силы отталкивания привели бы к существованию только двух изомеров. Аналогичные соображения применимы и к 1,2- и 1,1-дигалогенозамещенным пропанам. О. П.

57300. Делокализация электронов в твердых органических комплексах антрацена. Грейси, Убелоде (The delocalisation of electrons in solid organic complexes of anthracene. Gracey J. P. V., Ubbelohde A. R.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4089—4097 (англ.)

Измерены молярный объем, поляризация, диэлектрич. проницаемость, коэфф. диэлектрич. потерь, проводимость и напряжение пробоя твердых комплексов антрацена с Li, Na и K состава $M_x[C_{14}H_{10}]$, где x меняется в пределах 1,1—2,12 (в случае Na). Найдено, что комплексообразование ведет к появлению дополнительного увеличения доли молярного объема $C_{14}H_{10}$ в кристалле, связываемого с переходом антрацена в ионное состояние $(C_{14}H_{10})^{2-}$. Эта поправка уменьшается с увеличением электроотрицательности щел. металла. Молярный объем металла в комплексе прямо пропорционален его содержанию до $x \simeq 2$, после чего (в случае Na) растет быстрее. Поляризация исследованных комплексов в интервале от —40 до +40° практически не зависит от т-ры, что свидетельствует о затрудненности ориентации диполей в кристалле в исследованной области т-р. Диэлектрич. проницаемость также практически не зависит от частоты в пределах от 50 *Мгц* до 1 *кгц* и лишь немного уменьшается при приложении дополнительного постоянного электрич. поля порядка $\sim 10^4$ *в/см*, что свидетельствует об отсутствии в заметной степени свободных ионов в кристалле. При $x>2$ (Na) наблюдается значительное увеличение поляризации, повидимому, за счет свободных атомов Na. Авторы полагают на основании полученных эксперим. данных, что связь металла с ароматич. углеводородом в исследованных комплексах носит квазиметаллич. характер. В. А.

57301. Влияние ангармоничности колебаний на дифракцию электронов свободными молекулами. Бартелл (Effects of anharmonicity of vibration on the diffraction of electrons by free molecules. Bartell L. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1219—1222 (англ.)

При интерпретации эксперим. данных по диффракции электронов свободными молекулами обычно предполагается, что внутримолекулярное движение не изменяет равновесные межатомные расстояния. Автор, пользуясь функцией типа Морзе, показал, что нежесткость молекул может привести при интерпретации электронографич. данных к ошибкам в определении межатомных расстояний порядка ~0,01А. Для двухатомных молекул предложены ф-лы, позволяющие учесть поправки на ангармоничность колебания и вращения и влияние т-ры при определении межатомных расстояний. Для многоатомных молекул задача строго не решена. В этом случае рекомендуется (только для сязанных атомов) учитывать поправки приближенно, как для двухатомной молекулы. В. А.

57302. О межатомных расстояниях и валентных углах. Кимура (原子間隔. 原子價角について. 木村雅男), 化學の領域, Кгаку-но рёнки, J. Japan.Chem., 1956, **10**, № 1, 16—24 (япон.)

Обзор. Библ. 18 назв. М. П.

57303. Стереохимия кислородных соединений фосфора. Ходаков Ю. В., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, № 52, 20—34

Для установления структуры кислородных соединений пятивалентного фосфора применено правило координационного насыщения и принцип Паулинга, по которому кислородные тетраэдры смыкаются только вершинами. Это приводит к ф-ле фосфорного ангидрида P_4O_{10}; триметафосфорная к-та должна иметь кольчатую структуру, а полифосфорные к-ты состоять из метафосфатных цепей, оканчивающихся фосфоксильными группами. Гидратация фосфорного ангидрида представляется последовательными актами присоединения молекул H_2O при разрыве связей P—O—P. В нелетучей модификации основная часть гидратируется в высокополимеризованные молекулы. Анализ литературных данных по гидратации различных фосфатов подтверждает высказанные соображения. В. И.

57304. Межмолекулярные миграционные спектры. III. Молекулярные комплексы органических соединений. IV. Электронное строение молекулярных комплексов. V. Комплексы полиметилбензолов с галогенами. Мураками (Intermolecular charge — transfer spectra. III. Organic molecular complexes. IV. Electronic structure of molecular complexes. V. Halogen polymethylbenzene complexes. Murakami Hideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **27**, № 5, 268—273; № 8, 577—580, 581—583 (англ.)

III. Обсуждается вопрос о характере взаимодействия в молекулярных комплексах органич. соединений. Согласно теории (Mulliken R. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 811) с увеличением акцепторных свойств молекулы A (или донорных свойств B) в комплексе AB ожидается усиление резонансного взаимодействия A с B и, вследствие этого, увеличение силы осциллятора миграционного перехода. Поскольку константа прочности комплекса K является мерой энергии взаимодействия предельных форм AB и A^-—B^+, то следовало ожидать увеличения интенсивности поглощения с ростом K. Анализ литературных данных показывает обратную картину, без исключений. Поэтому автор заключает, что резонансное взаимодействие не является определяющим в энергии связи между A и B. Основным типом взаимодействия в большинстве случаев является ван-дер-ваальсово взаимодействие. В частности, для комплексов нитропроизводных бензола с многоядерными ароматич. углеводородами значительный вклад в энергию связи в комплексе вносит индукционное взаимодействие. Расчеты показывают, что в случае комплексов *n*-бензохинона с парадизамещенными производными бензола (с заместителями CH_3, OH, NH_2 и др.) приобретает значение также и чисто электростатич. взаимодействие молекул. Полученные числовые данные позволяют понять экспериментально наблюдаемый ход коэфф. поглощения как функции от константы прочности комплекса.

IV. Ранее было отмечено, что опытные значения ε_C миграционных переходов в спектрах молекулярных комплексов уменьшаются с увеличением электронодонорного характера B-компонента и электроноакцепторного характера A-компонента несмотря на заметное уменьшение $W_1 - W_0$ в выражении $H_{01}^2 / (W_1 - W_0) \simeq (3h^2/8\pi^2 m) f_{EN} / (\gamma_A - \gamma_B)^2$ (1), определяющем интенсивность перехода. Для устранения этого противоречия необходимо, как указывает автор, учесть распределение электронной плотности в МО, участвующих в миграционном переходе, и степень участия в них каждой атомной орбиты, что сказывается на величине $H_{10} = \int \Psi_0 H \Psi_1 \, d\tau$, где $\Psi_0 = \Psi$ (AB) и $\Psi_1 = \Psi (A^- - B^+)$. Предполагая, что $H_{01} \simeq \text{const} \cdot S$, где $S = \int \Psi_0 \Psi_1 \, d\tau \cong \sqrt{2}\, S_{AB}$, автор вычислил S_{AB}, получив выражение $S_{AB} \simeq C_l^{(\alpha)} C_m^{(\beta)} S_{\alpha\beta}$, где $S_{\alpha\beta} = \int \Sigma_i^l \Phi_i^{(\alpha)} \Sigma_j^m \Phi_i^{(\beta)} \, d\tau$; $\Phi_i^{(\alpha)}$ и $\Phi_i^{(\beta)}$ — части атомных орбит, участвующих в миграционном переходе, l и m — число центров в A и B. Подставляя найденные выражения в (1) и предполагая, что члены $W_1 - W_0$ и $(\gamma_B - \gamma_A)^2$ меняются незначительно, автор получил соотношение $[C_l^{(\alpha)}]^2 [C_m^{(\beta)}]^2 \cdot S_{\alpha\beta}^2 \simeq \simeq \text{const} \cdot f_{EN}$, где $C_l^{(\alpha)}$ и $C_m^{(\beta)}$ — средние коэфф. в МО A и B, определяемые из $[C_l^{(\alpha)}]^2 = \Sigma_i^l [C_m^{(\alpha)}]^2 / l$ и $[C_m^{(\beta)}]^2 = = \Sigma_j^m [C_j^{(\beta)}]^2 / m$. Непосредственное сравнение с эксперим. невозможно, так как численные значения $S_{\alpha\beta}^2$ неизвестны. Поэтому автор сопоставляет с эксперим. данными отношение $k = \varepsilon_C [A \cdot Ar] / \varepsilon_C [A \cdot Bz]$ для соединений с общей акцепторной молекулой, где Bz — бензол, Ar — ароматич. углеводород, предполагая, что $S_{\alpha\beta}^2$ и $[C_i^{(\alpha)}]^2$ в ряду таких соединений постоянно. Значение $(C_i^{(\beta)})^2$ для ароматич. углеводородов (для бензола $\Sigma_g^6 (C_i^{(\beta)})^2 = 1$) вычислялось по литературным данным. Вычисленные значения k хорошо согласуются с эксперим. данными.

V. Ранее при рассмотрении данных по спектрам поглощения комплексов галогенов с бензолом, толуолом и ксилолами различие в коэфф. экстинкции ε полос поглощения было приписано наличию двух различных конфигураций α и β, обладающих одинаковым статистич. весом, но различными ε (РЖХим, 1956, 53717). Автор применяет это представление для интерпретации значений ε в спектрах поглощения комплексов J_2 с мезитиленом, дуролом, пента- и гексаметилбензолом. Вычисленные ε_C по соотношению $\varepsilon_C = [\varepsilon_C^{(\alpha)} + n\varepsilon_C^{(\beta)}] / (1 + n)$, где n — число метильных групп в бензольном кольце, хорошо согласуются с эксперим. данными. Подчеркивается, что предположение о существовании лишь двух различных конфигураций является грубым приближением, а предложенная ф-ла — частным случаем более общей ф-лы $\varepsilon_C = \Sigma_i W_i \varepsilon_C^{(i)} / \Sigma_i W_i$, где $\varepsilon_C^{(i)}$—молярный коэфф. экстинкции для i-ой конфигурации, W_i—ее статистич. вес. При увеличении давления статистич. вес компактных конфигураций, обладающих большими значениями ε_i, увеличивается с интенсивностью полосы поглощения. Это объяснение эксперим. данных по влиянию давления на интенсивность поглощения рассматриваемых комплексов автор считает более вероятным, что постулирование изменения константы равновесия (РЖХим, 1956, 49928). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 53717. В. А.

57305. Исследование образования комплексов путем изучения распределения реагентов между паровой фазой и раствором: определение констант ассоциации и теплот образования некоторых водородных связей. Денайер, Гилкрист, Пегг, Смит, Томлинсон, Саттон (An investigation of complex formation by partition of a reactant between the vapour phase and solution: the determination of association constants and the heats of formation of some hydrogen bonds. Denyer R. L., Gilchrist A., Pegg J. A., Smith J., Tomlinson T. E., Sutton L. E.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3889—3901 (англ.)

Описан метод исследования образования комплексов (C) между летучим в-вом (A) и нелетучим (B) в летучем р-рителе, при котором происходит распределение между жидкостью и паровой фазой. Метод применен к изучению водородной связи между триметиламином (I) и *n*-нитротолуолом (II), *n*-дихлорбензолом (III), анизолом (IV), фенолом (V), *n*-хлорфенолом (VI), *o*- (VII), *м*- (VIII) и *n*-крезолом (IX), трифенилметанолом (X), *н*-гептиловым спиртом (XI), 2,5-диметилпиролом (XII), индолом (XIII); α- (XIV) и β-нафтолом (XV) и бензтиолом (XVI). Константы ассоциации вычислялись по ур-нию $K = = c_C / (c_A - c_C)(c_B - c_C)$. В качестве р-рителя применялся циклогексан. Калориметрически измерены теплоты образования комплексов **I—VI** 5,7 ± 0,2, **I—VII** 8,0 ± 0,6 *ккал/моль*. Найдены значения K при 25° для комплексов **I** с **II** 0,30—0,46, **III** 0,19—0,55, **IV** 0,09—0,24, **V** 76—324, **VI** 186—350, **VII** 70—101, **VIII** 71 —103, **IX** 59—99, **X** 3,8—20,4, **XI** 2,4—5,5, **XII** 3,5—4,5, **XIII** 8,1—20,3, **XIV** 84—272, **XV** 171—8200, **XVI** 0,04—0,34. Непостоянство значений K авторы объясняют упрощениями теории, не учитывающей ассоциацию между молекулами B и более сложного состава комплексов, чем 1 : 1. Для комплексов **I** с **II**, **III**, **IV** и **XVI** предполагается дипольное взаимодействие, для остальных из рассмотренных в-в — образование водородной связи. Вычислены значения ΔH (первая цифра, *ккал/моль*) и ΔS (вторая цифра, *кал/моль/°C*) для комплексов **I** с **V** —5,8, —10, **VI** —7,0, —13 и **IX** —3,8, —5. Прочность связи O—H..N изменяется при изменении кислотности группы OH, указаний на образование связей S—H..N нет. А. З.

57306. Спектры комбинационного рассеяния метанола и его водных растворов. Накамура, Кобата (メタノール及びその水溶液の Raman spectra. 中村弘陸, 小幡一郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 85, 36—48 (япон.; рез. англ.)

Исследовано влияние изменения т-ры в пределах 16—51° на спектры комб. расс. метанола (I) и его р-ров в воде. Показано, что влияние т-ры на спектры чистого **I** ограничивается изменением полосы O—H, частота которой уменьшается при понижении т-ры. Это объясняется усиливающейся ролью водородных связей. Большие изменения частот наблюдаются при переходе к водн. р-рам **I**. В этом случае при уменьшении конц-ии **I** проявляется тенденция к усилению водородных связей между молекулами **I** и воды, в то же время ослабевает водородная связь между молекулами р-рителя, что сопровождается смещением полосы O—H воды в сторону коротких волн. Одновременно наблюдается понижение частоты колебаний связи O—C и частоты валентных колебаний CH_3. На основании этих наблюдений авторы заключают, что водородная связь между молекулами **I** и воды прочнее, чем между двумя молекулами **I**. Добавление NaCl к водн. р-рам **I** ослабляет водородную связь H_2O с **I**, что соответствующим образом проявляется в спектрах. Влияние старения р-ра на спектры невелико. Произведены приближенные расчеты силовой постоянной связи C—O **I** в р-рах с различной конц-ией. В. А.

57307. Новые методы количественного изучения водородной связи. I. Молярные объемы. Бацанов С. С., Пахомов В. И., Ж. физ. химии, 1956, **30,** № 1, 142—154

Авторы предлагают использовать отклонение опытных молярных объемов в-в, имеющих водородные связи (ВС), от аддитивности (ΔV) как метод изучения ВС. На основании литературных данных авторы приходят к заключению, что ВС в неорганич. соединениях повышают молярный объем в пределах 2—10 *см*³. Образование ВС в органич. соединениях вызывает уменьшение молярного объема для связи OH...O на 5,5—9,0 *см*³ у к-т, на 5,4 *см*³ у многоатомных жирных спиртов, на 1,7—3,1 *см*³ у одноатомных жирных спиртов и на 4,1—8,6 *см*³ у ароматич. спиртов и к-т. ВС NH...N производит меньшее сжатие, чем связь OH...O, ΔV для нее колеблется в пределах 2,9—4,6 *см*³. Численные значения ΔV находятся в соответствии с энергиями ВС. В. К.

57308. Поглощение в ультрафиолетовой области кислорода, растворенного в органических растворителях. Манк, Скотт (Ultra—violet absorption of oxygen in organic solvents. Munck Allan U., Scott Jesse F.), Nature, 1956, **177,** № 4508, 587 (англ.)

Исследованы УФ-спектры при 30° циклогексана, *н*-гексана, *н*-гептана, метанола, этанола и $(C_2H_5)_2O$, находящихся в равновесии с кислородом при различных парц. давлениях (p). Наблюдаемое поглощение в УФ-области, одинаковое для всех исследованных р-рителей, пропорциональное $p(O_2)$, авторы относят за счет взаимодействия между кислородом и р-рителем с образованием молекулярных комплексов по ур-нию $mO_2 + nS \rightleftarrows (O_2)_m \cdot S_n$, где S — р-ритель, константа равновесия при этом $k = a_C / a_O^m\, a_S^n$, a_C, a_O и a_S соответственно активности комплекса, O_2 и р-рителя; a_O может быть заменена парц. давлением O_2; если принять, что р-р идеальный и для комплекса выполняется закон Бера, то $k' = D/p^m x^n$, где D — поглощение при данной длине волны, x — мольная доля р-рителя; так как р-ритель имеется в большом избытке, то x не зависит от p и, следовательно, $m = 1$. На основании опытных данных найдено, что для циклогексана $n = 1$, т. е. циклогексан с O_2 образует комплекс состава 1 : 1. М. П.

57309. Спектры поглощения иода и брома в газовой фазе и «инертных» растворителях. I. Иод. II. Бром. Эванс (Absorption spectra of iodine and bromine in the gas phase and «inert» solvents. I. Iodine. II. Bromine. Evans Dennis F.), J. Chem. Phys., 1955, **23,** № 8, 1424—1426; 1426—1428 (англ.)

I. Исследованы спектры поглощения иода (**I**) в *н*-гептане (**II**), $CHCl_3$ (**III**), перфторгептане (**IV**), диперфторгексиловом эфире (**V**) и газообразного **I**. Найдено, что для **I**, растворенного в **II**, в области 2200—2600 А имеет место очень сильное поглощение, оно не наблюдается у газообразного **I** и **I**, растворенного в **IV** и **V**. Небольшое поглощение имеется у **I** в **III**. Полученные данные указывают на взаимодействие **I** с **II**. Колич. исследование поглощения р-ров **I** с **II** при различных конц-иях **II** в **IV** по методу, описанному ранее (Benesi H. A., Hildebrand J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71,** 2703), подтверждает предположение об образовании комплексов между **I** и **II** типа соединений с переносом заряда.

II. Исследовано влияние посторонних газов CO_2 и N_2 (с парц. давл. 60 *см*) на спектр поглощения газообразного Br_2 (**I**) в области 2200—5100 А. В УФ-области спектра не обнаружено увеличения интенсивности, в противоположность предыдущим результатам (Trans. Faraday Soc., 1939, **35,** 792), на которые, повидимому, сказалась загрязненность образцов газа. Наблюдалось увеличение интенсивности в области 5200—5900 А в присутствии CO_2, что несомненно обусловлено расширением полосы инертного газа. Не найдено максимума при 2250 А. Исследовано поглощение в УФ-области спектра **I** в р-рах перфторгептана (**II**), циклогексана (**III**), гептана (**IV**) и $CHCl_3$ (**V**). Кривая поглощения для **I** в **II** подобна кривой для газообразного **I**, хотя отклонения от правила Бера при коротких длинах волн более заметны. Не обнаружены максимумы в **III** при 2725 и в **IV** при 2500 А, о которых сообщалось ранее (Aikin, Bayliss, Rees, Proc. Roy. Soc. (London), 1938, **A169,** 234), повидимому, обусловленные загрязнениями в р-рителях. Автор указывает, что значение молярного коэфф. экстинкции, полученное ранее (РЖХим, 1955, 15736) для газообразного **I** при 48000 *см*⁻¹, сильно завышено. В. К.

57310. Растворы иода необычной окраски. Колтон (Iodine solutions of unexpected color. Colton Ervin), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 12, 3211—3212 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров J_2 в фторированных аминах $(C_4F_9)_3N$, $(C_2F_5)_2N(C_3F_7)$, $(C_2F_5)_3N$ и PCl_3. Выяснено, что J_2 в этих в-вах дает фиолетовые р-ры с максимумом поглощения $\lambda_{макс} = 520$ $m\mu$, т. е. ведет себя как в инертных р-рителях. Отсутствие взаимодействия J_2 с фторированными аминами автор объясняет действием сильно электроотрицательных атомов F на неподеленную пару электронов атома N в амине, а также стерич. затруднениями, которые приводят к снижению донорной способности амина. Соединение PCl_3J_2 не образуется, повидимому, из-за больших размеров молекулы J_2. В. К.

57311. Диэлектрические свойства комплексов галогенидов иода с некоторыми органическими соединениями. Шека И. А., Ж. физ. химии, 1956, **30,** № 1, 109—116

Методом, основанным на измерении диэлектрич. проницаемости ε и диэлектрич. поляризации P, описанным ранее (Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, № 26, 189), исследованы тройные системы JCl (**I**) с пиридином (**II**) и хинолином (**III**) в хлороформе и **I** и JBr (**IV**) с диоксаном (**V**) в CCl_4. О процессах комплексообразования, о составе и прочности образующихся соединений автор судит по величине отклонений опытных значений ε и P от аддитивных. Показано, что **I** с **II** и **I** с **III** образуют прочные комплексные соединения состава 1 : 1 и **I** с **III** состава 1 : 2, менее прочные. Небольшие значения $\Delta\varepsilon$ и ΔP для систем **I** с **V** и **IV** с **V** показывают, что образующиеся соединения непрочны (система **I** с **V** более прочная, чем **IV** с **V**). Из сравнения полученных значений ΔP можно заключить, что полярность координационной связи азот—иод в соединениях **I** с **II** и **III** выше, чем полярность связи кислород — иод в соединении **I** с **V**. В. К.

57312. Дипольные моменты некоторых комплексных соединений тригалогенидов индия и таллия. Шека И. А., Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 1, 26—30

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найдены дипольные моменты (μ в D) в бензоле комплексных соединений $TlCl_3 \cdot 2C_4H_8O_2$(3,66), $TlCl_3 \cdot 3C_5H_5N$(4,07), $InBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (5,04), в диоксане $TlCl_3 \cdot 2C_9H_7N$ (5,68). Высокие значения μ автор объясняет тем, что при образовании комплекса между молекулой тригалогенида и органич. молекулой появляется новая координационная связь, обусловливающая повышение полярности. А. З.

57313. Внутри- и межмолекулярные процессы переноса энергии. 4. Системы водород — углеводород. Муди, Рид (Inter- and intramolecular energy transfer processes. 4. Hydrogen-hydrocarbon systems.

Moodie Margaret M., Reid C.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 6, 1126—1131 (англ.)

Очищенные ароматич. углеводороды растворялись или суспендировались в р-рителях различной полярности, образцы облучались УФ-монохроматич. светом и исследовалась флуоресценция (J. Chem. Phys., 1952, 20, 1510). В условиях ограниченной растворимости (78° K), а также при 293° K не обнаружено взаимодействия между молекулами двух различных ароматич. углеводородов в р-ре, как показали опыты при различных конц-иях и с различными р-рителями с комбинациями более 50 в-в. Авторы заключают, что переноса энергии по механизму дальнодействия не происходит; перенос энергии может осуществиться при образовании комплексов, по механизму близкодействия. Исследованы гетерог. системы, где один из углеводородов находится в р-ре, а другой в виде суспензии. Измерялось смещение и интенсивность полос излучения суспендированного углеводорода, происходящее в результате переноса энергии возбуждения от адсорбированного комплекта к кристаллу и наоборот. Сообщение III, РЖХим, 1955, 31021. А. З.

57314. О соединениях ароматических аминов с муравьиной кислотой. Анджелеску, Хольский (Contribuţii la cunoaşterea combinaţiilor aminelor aromatice cu acidul formic. Angelescu E., Holszky C.), An. Univ. «C. I. Parhon», Ser. ştiinţ. natur., 1956, № 9, 83—95 (рум.; рез. русс., франц.)

Исследованы физ.-хим. свойства бинарных систем, образуемых муравьиной к-той с метиланилином, этиланилином, диметиланилином и диэтиланилином. Для мол. объемов и парахоров исследованных систем обнаружены отрицательные отклонения от аддитивности, а для вязкости, поверхностного натяжения (ПН) и показателей преломления — положительные отклонения, тогда как для ПН систем с масляной к-той наблюдаются отрицательные отклонения. Авторы приходят к выводу, что образуются мол. соединения ароматич. аминов с алифатич. к-тами, содержащие более одной молекулы к-ты на одну молекулу амина. А. З

57315. Взаимодействие между молекулами. Тихара (分子間の相互作用.千原秀昭), 化學の領域. Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 1, 31—38 (япон.)

Обзор. Библ. 21 назв. М. П.

57316 К. Строение и физические свойства молекул. Волькенштейн М. В., М.—Л., АН СССР, 1955, 638 стр., илл., 38 р. 35 к.

57317 К. Молекулы и их строение. Волькенштейн М. В. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 321 стр., илл., 3 р. 80 к.

57318 Д. Возбуждение вращения медленными электронами. Стейн (Rotational excitation by slow electrons. Stein Stanley. Doct. diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert, Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1876 (англ.)

В приближении Борна рассчитана вероятность возбуждения вращения в неполярных молекулах медленными электронами. Наиболее существенно взаимодействие заряда электрона с полем квадруполя молекулы (μ). Поперечные сечения пропорциональны μ^2 и составляют $\sim 1\%$ от сечений упругих столкновений. М. Д.

57319 Д. Гибридизация связей и строение в карбонилах металлов. Кейбл (Bond hybridization and structure in the metal carbonyls. Cable Joe Wood. Doct. diss., Florida State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1735 (англ.)

57320 Д. Химия гидразильных свободных радикалов. Д'Адамо (The chemistry of the hydrazyl free radicals. D'Adamo Amedeo Filiberto, Jr. Doct. diss., Rutgers Univ., 1955), Dissert Abstrs. 1955, **15**, № 10, 1722 (англ.)

57321 Д. Прецизионные измерения протонного резонанса. Бумиллер (Präzisionsmessung einiger Protonresonanzen. Bumiller Franz. Diss. phil., Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1956, **B56**, № 1, 39 (нем.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 57758, 57782, 57787–57789, 57801; органич. 57874, 57875, 57881; по рентген. данным 57328, 57330. Спектры 57876, 57878, 57886, 57917, 58010, 58031—58033, 58046, 58063, 58159, 58166, 58265. Реакционная способность 57890. Межмол. взаимодействие и водородная связь 58241. Приборы для исслед. строения молекул 58530—58537, 58544, 58545. Др. вопр. 57871, 57872.

КРИСТАЛЛЫ

57322. О поглощении рентгеновских лучей изогнутыми кристаллами вблизи угла Брегга. Барьер (Contribution à l'étude de l'absorption des rayons X par des cristaux courbés au voisinage de l'angle de Bragg. Barrière Gilbert), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 21, 2098—2099 (франц.)

См. РЖФиз, 1956, 16586.

57323. Замечания о вероятных распределениях межатомных векторов и координат атомов. Буллоу, Крукшанк (Comments on probability distributions for interatomic vectors and atomic coordinates. Bullough R. K., Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 8—9, 598—599 (англ.)

Обсуждаются результаты двух работ (*1* — Hauptman H., Karle J., Acta crystallogr., 1952, 5, 48 и *2* — РЖХим, 1956, 53723), посвященных вероятному распределению межатомных векторов и координат атомов. Как показывают авторы, в работе 1 (ф-ла 58), вероятное распределение межатомных векторов между i-м и j-м атомами при логарифмировании и разложении в ряд дает члены, из которых первый представляет собой «заостренную» функцию Паттерсона (ФП) с удвоенным максимумом в начале координат, второй — такую же функцию вдвое меньшего масштаба (с максимумом в начале координат и добавочным постоянным членом), третий — ФП с масштабом, втрое меньшим первоначального плюс поправка к первому члену и т. д. Дальнейшие члены исчезающе малы. Суммарное распределение дает те же максимумы, что ФП с добавлением слабых «лишних» максимумов. Разрешающая способность не выше, чем в «заостренной» ФП. Утверждение, что вероятное распределение дает межатомные векторы только для двух атомов i и j, авторы считают неправильным. Рассматриваемое в работе *2* вероятное распределение значений структурных факторов в центросимметричной структуре при заданных координатах одного атома и известных знаках структурных факторов (ф-ла 5) также эквивалентно заостренному ряду Фурье. Если знаки факторов неизвестны — распределение эквивалентно заостренной ФП с уменьшенным вдвое масштабом (в котором часть максимумов занимает положение атомов). То же относится к нецентросимметричному случаю. М. П.-К.

57324. Предварительное сообщение. Рентгенографическое определение электронного распределения в алюминии. Бенш, Витте, Вельфель (Vorläufige Mitteilung. Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung im Aluminium. Bensch H., Witte H., Wölfel E.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **1**, № 3—4, 256—258 (нем.)

Описанным ранее (РЖХим, 1954, 37368) методом измерена интенсивность отражений при комнатной т-ре от монокристаллов Al, а также от мелкозернистых, нетекстурированных порошковых пластинок (учитывались сильные рефлексы). На излучении Mo получены отражения до $\Sigma h^2 = 100$. Сравнением рассеивающей способности монокристаллов и порошка определена экстинкция для кристаллич. пластинок. Вводилась температурная поправка с $B = 0{,}78 \cdot 10^{-16}$. Трехмерный синтез $\rho(xy0)$ дал распределение ρ в плоскости, проходящей через центры тяжести атомов. Падение ρ от центра атома к периферии описывается концентрич. окружностями. Между двумя соседними атомами возникает плоская электронная седловина вдоль диагонали с плотностью $\sim 0{,}17_3$ э/А³. Предполагая, что эта электронная плотность вызвана электронной проводимостью и считая ее одинаковой во всех точках ячейки, авторы находят 2,8 э на атом. Интегрируя по всему атому Al до изолинии с 0,2 э/А, получено 10,2 э на атом. Г. Г.

57325. Сравнительные измерения интенсивностей на рентгенограммах от порошковых образцов. Кейль, Колер (Vergleichende Intensitätsmessungen bei Debye-Scherrer-Aufnahmen an Pulverpräparaten. Keil C., Kohler K.), Chem.-Ing.-Techn., 1955, **27**, № 4, 196—198 (нем.; рез. англ., франц.)

Теоретически рассчитанные величины интенсивностей для Si сравнивались с полученными фотографич. и ионизационным методами. Размеры кристаллитов Si меньше 10 μ. Вследствие малого диаметра образцов (∼40μ) при фотографич. методе фактор поглощения при расчете не учитывался; в случае ионизационного метода он принимался равным $^1/_2$ μ (μ — линейный коэфф. поглощения). Фотометрич. данные расходятся с теоретич. на ⩽6%, ионизационные — на 7%. Указывается, что Si может применяться как стандарт при колич. рентгенографич. исследованиях. Л. К.

57326. Вольфрамовые и ванадиевые бронзы. Озеров Р. П., Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 1, 93—95

В системах $KVO_3—V_2O_5$ и $Na_2SO_4—V_2O_5$ получены изоморфные соединения состава, близкого к $M_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$. Рентгенографически определены *a* 9,92, *b* 3,60, *c* 15,2 А, β 109,4°, $\rho_{пикн}$ 3,6, $\rho_{рент}$ 3,77, *n* =1, ф. гр. *C*2/*m*. Проекция Паттерсона *P* (*x*0*y*) показывает, что соединение построено на основе окисла $V_{12}O_{26}$. На основании аналогии с вольфрамовыми бронзами высказано предположение о наличии ванадико-ванадатов (которые предлагается называть ванадиевыми бронзами) нескольких структурных типов, усложняющихся по мере увеличения размера щел. иона. Простейший должен быть построен по типу V_2O_5. В. Г.

57327. Разложение вюститовой фазы. Кастеллиц, Суттер, Халла (Über den Zerfall der Wüstit—Phase. Castelliz L., Sutter W., Halla F. de), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 3, 487—490 (нем.)

Разложение FeO исследовано рентгенографически и магнитным методом. После выдерживания в течение 10 суток при 190° обнаружено значительное кол-во Fe_3O_4, что не согласуется с данными другой работы (Chaudron G., Benard J., Bull. Soc. chim. France, 1949, D117).

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 13512. Ultee C. J.

57328. Кристаллическая структура CaSn и CaGe. Эккерлин, Мейер, Вёльфель (Die Kristallstruktur von CaSn und CaGe. Eckerlin P., Meyer H. J., Wölfel E.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 5—6, 322—328 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование синтетич. CaSn (**I**) и CaGe (**II**). При исследовании использовались методы порошка и Вейссенберга. Параметры решетки: **I** *a* 4,349, *b* 4,821, *c* 11,52 А; **II** *a* 4,001, *b* 4,575, *c* 10,845А, *n* = 4, ф. гр. *Amma*. Координаты атомов в структурах **I** и **II** определены методом проб, на основе предполагаемой аналогии строения **I**, **II** и CaSi (Hellner E., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1950, 261, 226). **I** Ca в 4(*c*), *z* = 0,367; Sn в 4(*c*), *z* = 0,084; **II** Ca в 4(*c*) *z* = =0,364; Ge в 4(*c*) *z* = 0,076. Межатомные расстояния (в А): **I** Ca— Ca 3,79; Sn — Sn 2,90; Ca — Sn 3,27; **II** Ca — Ca 3,56; Ge— Ge 2,60, Ca — Ge 3,11. Соединения **I** и **II** изоструктурны с CaSi. В. С.

57329. К структуре тонких, конденсированных при низкой температуре слоев солей. II. Галогениды тяжелых металлов Cu, Ag и Tl. Рюль (Zur Struktur dünner, bei tiefer Temperatur kondensierter Salzschichten. II. Halogenide der Schwermetalle Cu, Ag und Tl. Rühl Wilhelm), Z. Phys., 1956, **143**, № 5, 605—622 (нем.)

На порошкограммах, полученных с тонких, конденсированных при 20° K слоев CuCl (**I**) CuBr (**II**), AgCl, AgBr (**III**) линии несколько размыты (полуширина до 1°). Для **I** и **II** наблюдается асимметричное расширение линий, повидимому, связанное с наличием кристаллитов размером 30—40 А наряду с кристаллитами размером 100—200 А. Большее расширение линий **III** связано с его частичным разложением на элементы. CuJ (**IV**) и AgJ (**V**) образуют при 20° K рентгеноаморфный слой, так как образующийся при разложении солей J_2 препятствует кристаллизации, начинающейся у **IV** при 170° K, а у **V** медленно проходящей при 330° K. TlCl, TlBr, TlJ дают при 20° K рентгеноаморфные слои, кристаллизация которых спонтанно происходит для TlCl и TlBr при 100—115° K, для TlJ — при 130—145° K. У этих солей не обнаружено признаков разложения. Автор указывает, что склонность к кристаллизации из паров при низких т-рах связана со степенью поляризации молекул. Поляризация способствует возникновению дефектов в кристаллич. решетке и даже образованию квазиаморфных слоев (галогениды Tl). Часть I см. РЖХим, 1956, 49965. Л. К.

577330. Структура DL-аспарагиновой кислоты. Амирталингам, Рамачандран (Structure of DL-aspartic acid. Amirthalingam V., Ramachandran G. N.), Current Sci., 1955, **24**, № 9, 294—295 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры DL-аспарагиновой к-ты $COOH—CH_2CH(NH_2)—COOH$ с целью изучения водородных связей в структуре. Параметры решетки: *a* 9,18, *b* 7,49, *c* 15,79А, β 96°, *n* = 8, ф. гр. *I*2/*a*. Структура найдена комбинацией метода проб и проекций Паттерсона и определением знаков структурных амплитуд методом неравенств. Положения атомов фиксированы с точностью 0,1 А. Показано, что молекула к-ты является двойным ионом с тремя атомами H у атома N. Один из этих атомов H дает внутримолекулярную водородную связь (с образованием цикла), два других — связаны с соседними молекулами. Молекулы к-ты образуют цепи вдоль оси *c* кристалла за счет водородных связей между карбоксильными группами. Е. Ш.

57331. Кристаллическая структура α-байерита, Al(OH)₃. Шашвари (Az α-bayerit Al(OH)₃ kristályszerkezete. Sasvári Kálmán), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 10, 314—318 (венг.; рез. англ.) См. РЖХим, 1956, 53732.

57332. Рентгенографическое исследование кристалла флуорантена. Чакрабарти (An X-ray study of fluoranthene crystal. Chakrabarti S. C.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **A21**, № 4, 263—265 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически (методы вращения и Вейссенберга) исследовался кристалл флуорантена ($C_{16}H_{10}$). Сингония моноклинна с параметрами решетки: *a* 18,46, *b* 6,205, *c* 22,11 А, β 121°45′ *n* = 8, ф. гр. $P2_1/c$. В элементарной ячейке имеются 2 сорта молекул с независимой ориентировкой. У. А.

57333. Структура нефелина. Белов Н. В., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1954, № 10, 15—18 (русс.), 19—23 (франц.)

Проведено рентгенографич. и кристаллохимич. исследование нефелина. Очень большое сходство проекции Паттерсона для нефелина вдоль оси *c* с соответствующими проекциями для миларита и берилла позволило принять, что в основе структуры нефелина лежат шестерные кольца, взаимно свернутые на угол ~28°. В соответствии с этим ф-ла минерала имеет вид Na_4Al_3 [$AlSi_5O_{18}$]. Дальнейшие детали структуры установлены по проекции электронной плотности на (0001). Знаки F_{hk0} определены с помощью неравенства Харкера — Каспера и статистич. равенства Захариасена. Координаты атомов Na, Al и Si даны в рамках идеальной ф. гр. $P\overline{3}c$ ($n = 2$): 4 Na в (*d*) 1/3, 2/3 *z*, $z \approx 1/4$; 4 Na в (*d*) $z \approx 0$; 6 Al в (*f*) $x01/4$, $x = 0{,}43$; 12 Si (Al) в (*g*) xyz, $x = 1/12$, $y = 1/3$, $z = 0$. Положение атомов O не указано. Основу структуры составляют кольца [$AlSi_5O_{18}$], связанные друг с другом Al-тетраэдрами. Na-октаэдры сочленены основаниями, образуя колонки, параллельные оси *c*. Автором отмечается неупорядоченность в заселении октаэдров катионами, которые обладают подвижностью вдоль тройных осей. Ю. П.

57334. Рентгенографическое исследование продуктов конденсации бензола с диацетатами ацетиленовых гликолей. Стручков Ю. Т, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2264—2265

Приводятся данные предварительного исследования продуктов конденсации бензола с диацетатами 1-оксиизопропил-1-оксициклогексилацетилена (продукт **I**, $C_{17}H_{20}$), 1,1′-бисоксициклопентилацетилена (**II**, $C_{18}H_{20}$) и 1,1′-бисоксициклогексилацетилена (**III**, $C_{20}H_{24}$). Параметры решетки: **I** *a* 7,40, *b* 18,11, *c* 5,43 A, β 108° 46′, $n = 2$, ф. гр. $P2_1/a$; **II** 18,17, 10,03, 10,26 A, 111° 47′, 4, $P2_1/a$; **III** 13, 39, 10,51, 14,34 A, 104,5°, 4,$P2_1/a$. Данные для соединения **I** указывают на присутствие в молекуле центра симметрии, что противоречит предполагаемой структурной ф-ле этого в-ва. Е. Ш.

57335. Образование соединений в бинарных смесях жирных кислот. Филдс, Хартман (Compound formation in binary fatty-acid mixtures. Fieldes M., Hartman L.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A233**, № 1193, 195—202 (англ.)

Определены большой, d_1, и малые, d_2 и d_3, межплоскостные расстояния для смесей *н*-жирных к-т C_{12}—C_{14}, C_{14}—C_{16} и C_{16}—C_{18} на образцах, полученных быстрым охлаждением расплава. Приведены кривые зависимости d_1 и d_3 от состава смеси жирных к-т. Расстояние d_1 быстро возрастает с увеличением содержания к-ты с более высокой т-рой плавления (**I**). Около 27 мол. % **I** появляется эвтектич. точка. Минимум на кривой соответствует ~40 мол.% **I**; в этой точке d_1 приближается к арифметическому среднему значений для чистых к-т, что может быть объяснено укорачиванием расстояния *d* между чередующимися С-атомами **I**. Полученный расчетным путем инкремент Δd хорошо согласуется с экспериментально установленным увеличением расстояния d_3. После достижения эквимолекулярного состава вновь резко увеличивается расстояние d_1, достигающее ~70 мол.% **I** величины, близкой к таковой для чистой к-ты. Последней точке соответствует резкое уменьшение расстояния d_3, также достигающего значения, характерного для чистых к-т. На обеих диаграммах последний участок кривой имеет пологий ход. Расстояние d_2 остается практически без изменения. Проведенное рентгенографич. исследование указывает на ограниченную взаимную растворимость *н*-жирных к-т. Перегиб на кривой в точке затвердевания авторы рассматривают как результат частичного образования соединения. О. И.

57336. Кристаллизация нормальных жирных кислот. Сидов (Crystallization of normal fatty acids. Sydow Erik), Acta Chem. Scand., 1955, **9**, № 10, 1685—1688 (англ.)

Проведена кристаллизация нормальных жирных к-т с 13, 15, 17 и 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 и 26 атомами C при т-рах + 19 и —14° с целью получения различных полиморфных модификаций. В качестве р-рителей применялся пентан, эфир, спирт, ацетон, бензол, этилацетон, CS_2, CCl_4 и $CHCl_3$. Для идентификации фаз использован метод рентгенографич. анализа порошков. Е. Ш.

57337. Количественные определения глинистых минералов диффракционными методами. Джонс, Грим, Брэдли (Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. Johns W. D., Grim R. E., Bradley W. F.), J. Sediment. Petrol., 1954, **24**, № 4, 242—251 (англ.)

Современные осадки техасского побережья Мексиканского залива были подвергнуты комплексному рентгеновскому изучению, которое включало исследование порошковых и ориентированных препаратов различных образцов: природных, насыщ. этиленгликолем, нагретых до 450°. Диффракционные картины регистрировались фотографически и с помощью рентгеновского спектрометра. Для качеств. и колич. определения минер. состава произведен детальный анализ профилей пиков с переходом от кривых *I* к кривым *F* или F^2. Качественно в образцах установлены разбухающие минералы, хлорит (**I**), иллит (**II**) и каолинит (**III**). Две разновидности разбухающих минералов в воздушно-сухом состоянии имеют d_{001} соответственно 15,5 и 14 A. Первый минерал — обычный монтмориллонит (**IV**). Второй, повидимому, содержит между силикатными слоями наряду с молекулами воды «островки» бруситовых пакетов. **I** отличается аномалией распределения интенсивностей в рентгенограмме, которая может быть объяснена расположением некоторых тетраэдрич. ионов в промежутках между слюдяными и бруситовыми слоями. Осадочные **I** отличаются от метаморфич. меньшей устойчивостью бруситовых слоев и частичным содержанием «разбухающих» слоев. Параметры *a*, *b* указывают на их диоктаэдричность. Для колич. оценки содержания **I**—**IV** сопоставлялись интегральные характеристики определенных пиков рентгенограмм. Подробно описана методика колич. определения каждого из этих минералов. Б. З.

57338. Связь между энергией решетки и физико-химическими свойствами монокристаллов типа хлористого цезия, вюрцита, цинковой обманки и рутила. Завадовская Е. К., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, 83, 251—255

По литературным данным установлены следующие закономерности. С увеличением энергии решетки *U*: 1) уменьшается объем и поляризуемость иона O^{2-} и катионов в ряду окислов с решеткой типа NaCl: BaO, SrO, CaO, CdO, MgO; 2) возрастает конц-ия ионов в кристаллах галогенидов щел. металлов (все соли ложатся на одну кривую) и окислах с решеткой типа NaCl: BaO, SrO, CaO, CdO, CuO, MgO, NiO; 3) уменьшается объем молекул, возрастает т-ра плавления, уд. теплоемкость и теплота образования соединений, кристаллизующихся в решетки типа NaCl (галогениды щел. металлов), флюорита (CaF_2, Li_2O, $CaCl_2$, BaF_2, SrF_2, $FeCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $BaCl_2$, $SiCl_2$), хлористого Cs(CsCl, CsF, TlCl, CsBr), вюрцита (CdS, ZnO, BeO) и цинковой обманки (AgBr, AgCl, $CuCl_2$). Для кристаллов с решеткой типа NaCl и CaF_2 показатель преломления уменьшается с ростом *U*. А. Х.

57339. Вакантные места анионов в окислах типа флюорита. Андерсон, Фергусон, Робертс

(Anionic vacancies in fluorite-type oxides. Anderson J. S., Ferguson I. E., Roberts L. E. J.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 4—5, 340—341 (англ.)

Показано, что анионные пустоты в смешанных кристаллах окислов MO_2 со структурой флюорита и M_2O_3 со структурой типа «С», характерной для соединения редкоземельных элементов (McCullough J. D., Britton T. D., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5225; Hund F., Mezger R., Z. phys. Chem., 1952, 201, 268; Hund F., Z. Elektrochem., 1951, 55, 363), очень легко могут быть заполнены атомами O, вследствие окисления одного из катионов. Получены смешанные кристаллы системы UO_2—Y_2O_3 путем совместного осаждения гидроокисей (из р-ров нитратов с избытком аммиака) и прокаливания их в токе CO при ~1200° или в вакууме при ~2000°. Полученному путем восстановления с металлич. U конечному коричневому продукту приписывается ф-ла MO_y и предполагается, что в нем содержится только $M = U^{4+}$ и Y^{3+}. Восстановленные образцы имеют большие значения *a* (при том же *x* в ф-ле $U_xY_{1-x}O_y$). В результате окисления при низких т-рах U (4+) → → U(6+) *a* уменьшается до величины, полученной перед восстановлением с металлич. U. По мнению авторов, большая часть анионных пустот у восстановленных фаз заполняется в процессе быстрого окисления при низких т-рах атомами O, причем состав приближается к $MO_{2,0}$. Г. Г.

57340. Роль воды в цеолитах. Тугутт (Rola wody w zeolitach. Thugutt Stanisław), Arch. mineral., 1954, **18**, № 2, 319—320 (польск.; рез. франц.)

Показано, что кол-во молекул H_2O, содержащихся в каналах структуры цеолитов, не является произвольным, а зависит от сорта катиона. Автор считает, что размеры полостей не имеют решающего влияния на кол-во воды. Тетраэдрич. распределение зарядов молекул H_2O делает возможным существование лишь определенных структур. A. Krzemińska.

57341. Цеолитные германаты щелочных металлов. Новотный, Витман (Zeolithische Alkaligermanate. Nowotny H., Wittmann A.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 3, 558—574 (нем.)

На основе кривых термич. разложения показано, что $Na_2GeO_3 \cdot 7H_2O$ является кислой солью ортогерманата $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6H_2O$. Аналогичные кривые для изотипных германатов с брутто- ф-лой $MH_3Ge_2O_6$ свидетельствуют об их цеолитном характере. Соединения могут с помощью катионного обмена претерпевать взаимные превращения. Рентгенографич. данные позволили выдвинуть вариант структуры, в соответствии с которым идеальная ф-ла соединения $M_{0,86}H_{2,58}Ge_2O_{5,72}$. Э. Г.

57342. О высоте максимумов на синтезах электронной плотности и потенциала. Вайнштейн Б. К., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 78—84

Высота пика, т. е. значение электронной плотности $\rho(0)$ (в рентгенографии) или потенциала $\varphi(0)$ (в электронографии) в центре данного атома определяется ф-лой типа $\rho(0)=(1/2\pi^2)\int_0^\infty f(s)s^2ds=1/8\pi^3\int f(s)dV_s$, в которой $f(s)$— атомная амплитуда. Величину $\rho(0)$ или $\varphi(0)$ следует принимать за критерий обнаруживаемости атома тем или иным диффракционным методом, поскольку она является суммой рассеивающей способности атома по обратному пространству, т. е. заключает в себе все, что можно получить из диффракционного опыта. Показано, что величина $\rho(0)$ не пропорциональна числу электронов в атоме Z, а растет скорее, причем для вычисления этой зависимости существенно значение параметра *B* теплового движения атомов в данной структуре. При $B = 4$ значение $\rho(0)$ хорошо описывается ф-лой $\rho(0) = 1,04Z^{5/4}$ эл/A³. Таким образом, в рентгенографии пики легких атомов слабее пиков тяжелых в $(Z_{тяж.}/Z_{легк.})^{5/4}$ раз. Наоборот, в электронографии зависимость $\varphi(0)$ от атомного номера значительно слабее, чем пропорциональность Z (РЖХим, 1955, 42433; 1956, 49954). При $B = 4$ $\varphi(0)_{Z_1}/\varphi(0)_{Z_2}=(Z_1/Z_2)^{3/4}$. Поэтому обнаружение легких атомов в присутствии тяжелых при структурных исследованиях значительно легче производить электронографич. методом, чем рентгенографическим. Б. В.

57343. Метод вращения в электронографии. Лобачев А. Н., Пинскер З. Г., Вайнштейн Б. К., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 75—77

Препараты, дающие при электронографич. исследовании точечные электронограммы какой-либо одной определенной зоны, могут быть использованы для получения полного набора интенсивностей, что необходимо при структурных определениях. Для этого одну из осей обратной решетки, выявившихся на первой электронограмме, выводят азимутальным поворотом препарата в положение, параллельное оси наклона (вращения) кристаллодержателя. Вращение кристаллодержателя приведет к выявлению на экране всех проходящих через эту ось плоскостей обратной решетки, которые поочередно фотографируются. Если ячейка известна, то расчет необходимых углов поворота легко произвести заранее. Совокупность снимков вращения эквивалентна электронограмме от игольчатой текстуры, если ось текстуры соответствует оси вращения. Б. В.

57344. Кристаллическая структура электролитических осадков олова на монокристалле железа. Эванс (The crystal structure of electrodeposited tin coatings on iron single crystals. Evans D. J.) Trans. Inst. Metal Finish., 1952—1953, **29**, 355—360 (англ.)

Электронографически изучена кристаллич. структура Sn-осадков, получающихся из станнатных р-ров на монокристаллах Fe, в частности на плоскостях (100) и (110), параллельных поверхности. Показано, что грани Sn (100) и (110) параллельны плоскостям Fe (100) и (110) соответственно. Предполагается, что вначале осаждение Sn происходит частично на небольших плоскостях, находящихся под углом к общему направлению поверхности подкладки. Высказывается мнение о существовании вторичного отражения в кристалле как причины появления диффракционных пятен на некоторых фотоснимках. З. С.

57345. Электронографическое исследование структуры серебряно-магниевых и медно-магниевых сплавов. Кульварская Б. С., Вайнштейн Б. К., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 97—100

Найдено, что сплав Ag-Mg с конц-ней Mg 3% имеет период куб. гранецентрированной решетки *a* 4,14 A, т. е. представляет собой твердый р-р Mg в Ag (для Ag *a* 4,08 A). Увеличение параметра соответствует закону Вегарда (r_{Mg} = 1,60 и r_{Ag} = 1,44 A). Электронограммы от поверхности окисленных (при высоких т-рах и малых давлениях O_2) образцов в виде тонких пластинок показывают, что поверхность покрыта тонким слоем поликристаллич. MgO. Удаление MgO травлением и электронографич. съемка показали, что непосредственно под оксидным слоем сплав имеет в различных образцах *a* 4,17—4,20A. Дальнейшее стравливание поверхности показывает постепенное уменьшение *a* до нормального значения 4,08 A. Аналогичные явления найдены при исследовании сплава Cu-Mg. «Перераспределение константы» в окисленных образцах объяснено насыщением находящихся под оксидной пленкой

слоев кислородом и диффузия Mg к поверхности пластинки. Б. В.

57346. О структуре окисленных пленок некоторых магниевых сплавов. К у р о в Г. А., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 134—139

Проведено электронографич. исследование пленок (2 μ) сплавов Mg с Sb, Bi и Sn переменного состава; изучались те места пленок, где достигались стехиометрич. соотношения компонентов: Mg_3Sb_2, Mg_3Bi_2 и Mg_2Sn. Цель исследования — объяснение прозрачности и высокого сопротивления указанных частей пленок. Обнаружено, что прозрачные участки пленок состоят из 2 фаз: высокодисперсной кристаллич. MgO и соответствующего тяжелого металла, находящегося также в состоянии высокой дисперсности. Прозрачность пленок объясняется наличием кристалликов MgO. Высокое сопротивление прозрачных участков обусловливается частицами MgO (изолятор), препятствующими контакту частиц металла (Sb, Bi, Sn). Ю. П.

57347. Влияние конфигурационного взаимодействия на энергию сцепления и численные расчеты для металлического натрия. I. Н а г а х а р а (Na金屬の凝集エネルーについて.I.永原茂),物性論研究. Буссэйрон кэнкю, 1954, № 79, 129—139 (япон.; рез. англ.)

Методом квантовомеханич. расчета энергии сцепления молекул и кристаллов, развитым ранее (Per-Olov Löwdin, J. Chem. Phys., 1950, 18, 365; 1951, 19, 1570, 1579), выведено с учетом конфигурационного взаимодействия выражение для энергии сцепления. Численный расчет для металлич. Na дает эффект $\Delta\varepsilon = 0{,}05$ *ккал/моль*. Кроме значения фундаментальных постоянных эмпирич. данные не используются. С. Р.

57348. Эквивалентность теорий Чанга и Накамура заторможенного вращения в молекулярных кристаллах. Д ж е й м с, К р и г е р (Equivalence of Chang's and Nakamura's theories of hindered rotation in molecular crystals. J a m e s H u b e r t M., K r i e g e r T h e o d o r e J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 5, 959—960 (англ.)

Теория Чанга (Chang T. S., Proc. Cambridge Phil. Soc., 1937, **33**, 524) и Накамура (Nakamura T., J. Phys. Soc. Japan, 1952, **7**, 264) эквивалентны. Расхождение в значениях ΔC_v вызвано числовой ошибкой в работе Чанга.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 11906. Leidheiser H., Jr.

57349. Операторная эквивалентность и матричные элементы возбужденных состояний ионов редких земель. Д ж а д д (Operator equivalents and matrix elements for the excited states of rare-earth ions. J u d d B. R.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, № 1171, 552—560 (англ.)

Автор использует операторную эквивалентность, установленную для основных состояний Стевенсом (Stevens K. W. H., Proc. Phys. Soc., 1952, **A65**, 209), для анализа возбужденных состояний кристаллов редких земель с симметрией C_{3v} (напр., двойные нитриды). Коэфф. пропорциональности между операторами потенциальной энергии кристалла и комбинациями операторов моментов согласно операторной эквивалентности автор находит для конфигурации f^n, наиболее существенной в спектрах редких земель. При этом рассматривается метод определения этих коэф. для случаев, когда из данной конфигурации получаются 2 терма. Для этого автор, используя правило Гунда, исходит из состояний с максим. S_z и L_z. Для некоторых возбужденных состояний необходимо учитывать взаимодействие состояний SLJ, поскольку LS-связь портится, напр., взаимодействием состояний с данными J. Для таких уровней в симметрии C_{3v} получены матричные элементы во втором приближении. А. З.

57350. К энергетике состояний, образующихся при дисперсионном твердении сплавов Cu-Al. Д е л и н г е р, К н а п п (Zur Energetik der Aushärtungszustände des Cu—Al. D e h l i n g e r U., K n a p p H.), Appl. Scient. Res., 1954, **4**, № 4, 231—236 (нем.)

См. РЖФиз, 1955, 16483.

57351. Решение уравнений Хартри — Фока — Слейтера для кристалла кремния методом ортогонализированных плоских волн. В у д р а ф ф (Solution of the Hartree — Fock—Slater equations for silicon crystal by the method of orthogonalized plane waves. W o o d r u f f T r u m a n O.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1741—1742 (англ.)

Метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ) использован для определения собственных значений энергии состояний с $k = 0$ в валентной зоне и в зоне проводимости идеального кристалла Si. Описан простой метод определения приближенного потенциала кристалла. Подчеркивается, что один и тот же потенциал кристалла используется для определения состояния электронных оболочек атомов и для определения более высоких состояний по методу ОПВ. К. Т.

57352. Постоянная Грюнайзена для некоторых металлов. Г и л в а р р и (Grüneisen's constant for some metals. G i l v a r r y J. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1925—1927 (англ.)

Постоянные Грюнайзена γ, определенные из данных по сжимаемости для Li, Na, K, Rb и Cs, хорошо согласуются со значениями, полученными из закона Грюнайзена. По данным Слейтера для Au, Mo, Ta и Mn эти два способа дают сильно расходящиеся результаты. Это расхождение сильно уменьшено в случае Au в результате повторного определения γ из последних данных по сжимаемости, полученных Бриджменом. А. Х.

57353. Влияние освещения на дипольные диэлектрические потери в селене на радиочастотах. М е н н е л ь, М е н н е л ь, Б а л ь к у (Influence de la lumière sur l'absorption dipolaire hertzienne du selenium. M e i n n e l Y. m-me, M e i n n e l J., B a l c o u Y.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 78—79 (франц.)

Методом измерения частотного хода диэлектрич. потерь при т-рах 239, 257 и 298° K в интервале частот ν 10^2—10^6 *гц* определена энергия активации E дефектов решетки в порошкообразном Se. Установлено, что освещение светом угольной дуги сильно уменьшает E, напр. от 0,44 до 0,25 *эв* для одного из образцов. При этом в результате освещения пик потерь тем сильнее смещается в сторону больших ν, чем ниже т-ра; интенсивность пика потерь убывает с падением т-ры сильнее для освещенного образца, чем для неосвещенного; освещение вызывает сильное уплощение пиков поглощения, что указывает на перераспределение локализованных электронов. Это явление аналогично фотодиэлектрич. эффекту в сульфидных фосфорах. Автор различает два типа фотодиэлектрич эффекта: 1) эффект фотопроводимости (свободные носители) на постоянном токе или низкой ν; 2) фотодипольный эффект (связанные носители), обусловливающий появление пиков дебаевских потерь (в CdS) или изменяющий существующие потери (в Se). А. Х.

57354. Дефекты решетки и дипольные диэлектрические потери закиси меди на радиочастотах. М е н н е л ь, Д а н и э л ь, К о л е н (Défauts de réseau et absorption dipolaire hertzienne de l'oxyde cuivreux. M e i n n e l J., D a n i e l E., C o l i n Y.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 79—80 (франц.)

Образцы Cu_2O получали восстановлением жидкости Фелинга в различных условиях (избыток или недостаток восстановителя, различная скорость восстанов-

ления). Коэфф. диэлектрич. потерь ε'' порошкообразных образцов определяли в вакууме ($\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст.) в интервале 77—350° K на частотах ν 50 *гц* — 28 *Мгц*. Все образцы дают интенсивные полосы потерь (в координатах $\varepsilon'' = f(\lg \nu)$). Энергии активации U, определенные из ур-ния $\nu_{макс} = A\exp(-U/RT)$, колеблются от 0,18 до 0,44 *эв*. Образец Cu_2O высокой чистоты, полученный окислением Cu и содержащий избыток O_2 (12,05% O_2 вместо 11,18%), дает столь же интенсивные потери с $U = 0,25$ *эв*. Сделан вывод, что потери обусловлены отклонением от стехиометрии, а не примесями посторонних ионов. Освещение (УФ- и видимый свет) не влияет на потери. А. X.

57355. Сжатие переходных металлов и двойное сжатие. Лакатош (Transition metal contraction and double contraction. Lakatos Béla), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 15, 355—356 (англ.)

Качественно исследована зависимость атомных объемов переходных металлов от степени заполнения их *d*- и *f*-оболочек. Ш. К.

57356. Метамиктное состояние. Праймак (The metamict state. Primak William), Phys. Rev., 1954, **95**, № 3, 837 (англ.)

Продолжение исследования изменения физ. свойств диэлектриков (РЖХим, 1955, 23160) под действием быстрых нейтронов при т-ре <100°. По порошкограммам определено, что возрастание параметра решетки в результате облучения равно (в %): берилл 0, GeO_2 (структура α-кварца) 0, Ge 0, Si 0, корунд 0, рутил 0, MgO 0,1, шпинель 0,12, CaF_2 0,08, алмаз 0,9, SiC *a* 0,68, *c* 0,68. Рентгенограммы кварца, тридимита и кристобалита столь диффузны, что положения линий определить не удалось. Для хризоберилла и фенакита наблюдается заметное увеличение параметра решетки без уширения линий. Сделан вывод, что эффекты, связанные с метамиктизацией, не зависят от структуры облучаемого кристалла или его типа связи, а обусловлены образованием квазистабильного стеклообразного (разупорядоченного) состояния в результате облучения. Способность к метамиктизации зависит от трудности рекристаллизации разупорядоченных областей и трудности восстановления связей со смещенными атомами. А. X.

57357. Маделунговская энергия сульфида меди β-Cu_2S. Кобаяси (Madelung energy of cuprous sulphide β-Cu_2S. Kobayasi Syôiti), J. Sci. Hiroshima Univ., 1954, **A18**, № 1, 83—86 (англ.).

Исходя из предположения о чисто ионной связи в β-фазе Cu_2S (110—470°) и данных о симметрии кристалла и ионных радиусах Cu^+ и S^{2-}, вычислены две наиболее вероятные структуры решетки этого соединения. Для них методом Эвьена (Evjen H. M., Phys Rev., 1932, **39**, 675) рассчитана маделунговская энергия, причем сходимость разложения для решетки данного типа оказывается достаточно быстрой. Маделунговская энергия (в единицах e^2/a, где e — заряд электрона, a — параметр решетки) иона S^{2-} для обеих решеток равна —7,66. Для решетки 1-го типа энергия различно расположенных ионов Cu^+ равна —3,45, —4,84 и —3,37, а для решетки 2-го типа —4,38 и —4,11. К. Т.

57358. Процесс отжига в LiF, подвергнутом облучению нейтронами. Байндер, Стерм (Annealing process in neutron-irradiated LiF. Binder D. Sturm W. J.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 603—604 (англ.)

Исследована кинетика отжига кристаллов LiF, подвергнутых облучению нейтронами (РЖХим, 1955, 54470). Непосредственно измерялся параметр решетки *a* сразу же вслед за облучением и после отжига при различных т-рах в интервале 314—425°. По мере увеличения т-ры отжига уменьшается отклонение Δa параметра *a* от его значения в необлученном LiF. Принимается, что число дефектов *n* в кристалле пропорционально $\Delta a/a$. Полученная зависимость *n* от т-ры и времени отжига показывает, что процесс отжига в облученном LiF является р-цией второго порядка, т. е. происходит путем рекомбинации хаотически движущихся вакансий и междуузельных ионов. Подсчитано, что энергия активации для движения дефектов $E = 1,5 \pm 0,1$ *эв*, а частота их перескоков $\nu \approx 6 \cdot 10^{11} \exp(-E/RT)$ $сек^{-1}$. Л. М.

57359. Избирательное окисление сплавов серебра с магнием в парах воды. Хирасима (Selective oxidation of silver-magnesium alloys in water vapor. Hirashima Masaki), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 12, 1055—1064 (англ.)

Путем измерения давления H_2 исследовано окисление сплава Ag-Mg, идущее по схеме $H_2O + Mg \rightarrow MgO + H_2$, в интервале т-р ~ 350—550° и p_{H_2O} $7 \cdot 10^{-3}$—1 *мм* рт. ст. В интервале p_{H_2O} $7 \cdot 10^{-3}$—$6 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. слой MgO растет по закону $p_{H_2}^2 = kt + c$ (1), где t — время, а p_{H_2} — давление H_2, выделяющегося с 1 $см^2$ поверхности образца, приведенное к 0°. Отклонение от этого закона наблюдается на начальных стадиях р-ции. При $p_{H_2O} = 1$ *мм* рт. ст. слой MgO сначала растет по ур-нию (1), а далее — по ур-нию $p_{H_2} = k't + c'$. В интервале p_{H_2O} $7 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$ *мм* рт. ст. скорость окисления почти не зависит от p_{H_2O}, т. е. в интервале соблюдения ур-ния (1) скорость окисления лимитируется диффузией, а не поверхностной р-цией. В этом интервале зависимость $\lg k = f(1/T)$ выражается прямой; энергия активации диффузии ионов Mg^+ через слой MgO, определенная из наклона этой прямой, равна 20,7 *ккал/моль*. Электронные микрофотографии указывают на компактность слоя MgO и образование кристаллов MgO на его поверхности, что подтверждает диффузию Mg^+ из сплава через слой MgO. С помощью теории переходного состояния для р-ции газ — металл (РЖХим, 1956, 57559) вычислен коэфф. диффузии Mg в MgO: $D = 2,17 \cdot 10^{-9} \exp \times \times (-20\,700/RT)$ $см^2 \cdot сек^{-1}$. При $p_{H_2O} = 1$ *мм* рт. ст. зависимость $\lg k' = f(1/T)$ не дает прямой линии; при таком p_{H_2O} слой MgO более разрыхлен, чем при низких p_{H_2O}. Высказано предположение, что скорость окисления в этой области p_{H_2O} лимитируется р-цией между O и Mg на поверхности раздела MgO-сплав. Кроме того, в толстых слоях MgO образуются трещины, в которые проникает H_2O. А. X.

57360. Вынужденное движение ионов одновалентных металлов в кварце. Дрешер-Каден, Бётхер (Erzwungene Ionenbewegungen einwertiger Metalle im Quarz. Drescher-Kaden F. K., Böttcher G.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 341—342 (нем.)

Изучалось движение ионов Ag^+ и Cu^+ в кварце (8×8×12 *мм*) в интервале т-р 450—750° и при разности потенциалов на электродах (катод — исследуемый металл): 110, 220, 330 *в*. При т-рах >450° ионы Ag^+ и Cu^+ движутся в электрич. поле в направлении главной оси. Перенос и выделение следуют закону Фарадея. Первое выделение Ag при 220 *в* происходит на катоде, второе и последующие — внутри кристалла, на одинаковых расстояниях друг от друга. Образующиеся слои Ag повторяют форму анода: если, напр., в аноде имеется отверстие, то во всех слоях Ag имеется такое же отверстие. Это показывает, что траектории ионов не выходят за пределы анода. При больших напряжениях (>330 *в*) металлич. слои внутри кристалла не образуются. Это явление авторы объясняют тем, что первые ионы Ag^+, мигрируя по дефектам, достигают

катода и одновременно заполняют часть дефектов вблизи катода. В этой области возникает электронная проводимость. Последующие ионы Ag^+ не могут достичь катода, так как дефекты решетки заполнены ионами Ag^+. При большом напряжении ионы Ag^+ не задерживаются в дефектах и перемещаются непосредственно к катоду. Для Cu^+ получены такие же результаты. Au ведет себя совершенно иначе. Между графитовыми электродами кварц приобретает естественную дымчатую окраску. М. Д.

57361. **Измерения энергии активации и коэффициента поверхностной диффузии бария на монокристаллах вольфрама с помощью автоэлектронного проектора.** **Дреслер** (Messung von Oberflächendiffusions-Koeffizienten und Platzwechselenergien von Barium auf Wolfram-Einkristallflächen mit dem Feldelektronenmikroskop. Drechsler Michael), Z. Elektrochem., 1954, **58,** № 5, 340—345 (нем.)

Предложен метод измерения коэфф. поверхностной диффузии на металлич. монокристалле с помощью автоэлектронного проектора. Исследована диффузия Ва на W. Диффузия начинается при 540° К и происходит преимущественно по граням (122), (011), (123), (012) и (111). На гранях же (001) и близких к ним она затруднена. Коэфф. диффузии, относящиеся к различным граням, отличаются в 10^4 раз. Энергия активации находится обычным способом путем измерения температурной зависимости диффузии. Ш. К.

57362. **Вычисление энергии адсорбции и энергии активации диффузии на поверхности металлических монокристаллов.** **Дреклер** (Berechnung von Adsorptionsenergien und Platzwechselenergien an Einkristallflächen von Metallen. Drechsler Michael), Z. Elektrochem., 1954, **58,** № 5, 327—334 (нем.)

Предложен приближенный метод расчета энергии E адсорбции на поверхности металла в случае физ. адсорбции. На основе известного выражения для E ван-дер-ваальсовых сил вычислены E атома в наиболее устойчивом положении на поверхности, его E в седловидной точке, а также E активации диффузии на различных гранях металлич. монокристаллов. Численные расчеты, выполненные для металлов с куб. объемноцентрированной решеткой, сведены в таблицу. Ш. К.

57363. **Направленность поверхностной диффузии на гранях монокристаллов.** **Дреклер** (Vorzugsrichtungen der Oberflächendiffusion auf Einkristallflächen. Drechsler Michael), Z. Elektrochem., 1954, **58,** № 5, 334—339 (нем.)

Теоретически рассмотрена направленность диффузии на различных гранях металлич. монокристаллов с куб. объемноцентрированной решеткой. С помощью автоэлектронного микроскопа исследована диффузия Ва на W и W на W. Совпадение теории с опытом удовлетворительно. Ш. К.

57364. **Влияние экранирования на диффузию растворенного вещества.** **Блатт** (Effect of screening on solute diffusion. Blatt F. J.), Phys. Rev., 1955, **99,** № 2, 600—601 (англ.)

Предлагается видоизменение предложенной Лазарусом (РЖХим, 1955, 39582) теории зависимости энергии активации E диффузии в твердом р-ре от разности Z валентностей атомов растворенного металла и металла-р-рителя. В отличие от теории Лазаруса, в которой потенциал $V(r)$ вблизи экранированного атома вычислялся на основе модели Томаса — Ферми, априорно принимается, что $V(r)$ имеет вид $(Z/r)\exp(-r/r_s)$, а параметр r_s, играющий роль радиуса экранирования, вычисляется на основе условия, требующего, чтобы экранирующий заряд был равен Ze (e — заряд электрона). Найденные таким образом r_s уменьшаются с ростом Z в то время, как в модели Томаса — Ферми r_s от Z не зависит. E для диффузии в Ag, полученная на основе ф-лы Лазаруса с помощью вычисленных r_s, зависит от Z не линейно, а более сложным образом. В частности, с ростом $|Z|$ E растет гораздо быстрее при $Z < 0$, чем при $Z > 0$. Указаны возможные причины заметного расхождения между вычисленными и эксперим. данными для диффузии атомов с $Z > 0$. Ш. К.

57365. **Тепловое расширение хлоридов натрия и калия в интервале от температур жидкого воздуха до 300°.** **Сринивасан** (Thermal expansion of sodium and potassium chlorides from liquid-air temperatures to +300°C. Srinivasan R.), J. Indian. Inst. Sci., 1955, **37,** № 4, A 232—A 241 (англ.)

Термический коэфф. линейного расширения α для чистого синтетич. NaCl $\alpha = 39{,}2\cdot10^{-6} + 3{,}9\cdot10^{-8}t$°C, для каменной соли $\alpha = 40{,}7\cdot10^{-6} + 3{,}3\cdot10^{-8}t$°C, для чистого синтетич. KCl $\alpha = 36{,}0\cdot10^{-6} + 3{,}9\cdot10^{-8}t$°C. Приведены значения α для FeS_2 в интервале от —102 до —28°. Значения α для NaCl и каменной соли совпадают в пределах ошибок опытов, что в согласии с результатами другой работы (РЖХим, 1956, 18561), указывает на отсутствие влияния малых примесей на α. Полученные значения α для NaCl и KCl в пределах ошибок опыта совпадают с температурным коэфф. увеличения параметра решетки, определенным рентгенографически (Saini, Helv. phys. acta, 1934, 7, 494). Постоянная Грюнайзена NaCl и KCl увеличивается с ростом т-ры, причем скорее у KCl. А. Х.

57366. **Приближенная теория спектра экситона в одноосном кристалле.** **Никитин** (Théorie approchée du spectre de l'exciton d'un cristal uniaxe. Nikitine Serge), C. r. Acad. sci., 1955, **240,** № 13, 1415—1417 (франц.)

Экситонные S-, P- и D-состояния в одноосном кристалле рассчитываются в макроскопич. приближении методом теории возмущений, в предположении о различии показателей преломления для необыкновенного и обыкновенного луча $\delta n = n_e - n_0$ малым и потенциальную энергию электрона и дырки, равной $-e^2(1-4(\delta n/n)\cos^2\theta)/r\cdot n^4$; θ — угол между радиус-вектором r и осью кристалла. В первом порядке теория возмущений приводит к сдвигу S-уровней, 2-кратному расщеплению P-уровней и 3-кратному D-уровней. Теория находится в качеств. согласии с наблюдениями спектра HgJ_2 (РЖХим, 1956, 12224) и, в частности, объясняет его дихроизм. К. Т.

57367. **Поликристаллические формы гипса и их оптические свойства.** **Раман, Рамдас** (On the polycrystalline forms of gypsum and their optical behaviour. Raman C. V., Ramdas A. K.), Proc. Indian Acad. Sci., 1954, **39,** № 4, 153—161 (англ.)

Описаны необычные оптич. эффекты в новой поликристаллич. форме гипса (I), которая по своей структуре отличается от алебастра (II) и атласного шпата (III). I не является волокнистым в-вом, а состоит из тонких столбиков, ориентированных почти параллельно оси b гипса и обладает хорошей спайностью вдоль плоскости, перпендикулярной этой оси. При рассматривании источника света сквозь пластинку I видны 3 концентрич. круга с характерной поляризацией, а сам источник имеет вид светящейся точки на среднем круге. Показано, что эти круги возникают в результате отражения света от поверхностей раздела столбчатых кристаллов, из которых состоит I, названный поэтому «пучковатым гипсом». Предложено теоретич. объяснение явлений. Исследованы оптич. свойства II и III. А. Х.

57368. **Диффузия серебра в кристаллическую решетку фосфора CdS.** **Банси-Грийо** (Sur la diffusion

de l'argent dans le réseau cristallin du sulfure de cadmium luminescent. Bancie-Grillot Marguerite, m-me), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1159—1161 (франц.)

CdS, полученный различными способами, прокаливали с $AgNO_3$ ($5 \cdot 10^{-5}$ *г/г*) при 600—1000°. Фосфор CdS-Ag, прокаленный при 600°, дает преимущественно красное свечение с максимумом при 0,73 μ, а прокаленный при высоких т-рах — ИК-свечение с максимумом при 0,78 μ. Активационный микроанализ (по излучению изотопа Ag^{110}, полученного нейтронной бомбардировкой фосфора в реакторе) показывает, что содержание Ag в фосфоре не зависит от т-ры прокалки. Сделаны выводы, что изменение выхода и цвета свечения с т-рой прокалки нельзя приписать изменению конц-ии активатора или введению примеси-тушителя и что отсутствие характеристич. свечения не является доказательством отсутствия примеси-активатора. Высказана гипотеза, что увеличение выхода в интервале 500—600° обусловлено упорядочением кристаллич. структуры (по данным рентгеноструктурного анализа). Центр свечения, дающий пик при 0,73 μ, состоит из узлового атома Ag, окруженного 4 атомами S. Выше 600° возрастает конц-ия S-вакансий, образующих тушащие локальные уровни. Центр свечения, дающий пик при 0,78 μ, состоит из атома Ag рядом с S-вакансией или атомом O. А. Х.

57369. **Изменение спектров поглощения хлористой меди, содержащей избыточную медь, при действии паров воды. Коханенко П. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 1, 30—32

Сублимированные в вакууме пленки CuCl содержат избыток Cu и окрашены в желтый или бурый цвет. В спектре поглощения таких пленок имеются резкие максимумы избыточной Cu при ~3720 и ~3810 A. Под действием паров H_2O пленки обесцвечиваются. При этом сначала ослабляются максимумы избыточной Cu и появляется довольно широкий максимум при ~2800 A. Далее все эти максимумы исчезают и появляется широкий максимум при ~3900 A. Время протекания этого процесса зависит от толщины и структуры пленки. При удалении адсорбированной H_2O нагреванием до 36—40° восстанавливается окраска, но не исходный спектр: происходит лишь дальнейшее усиление и коротковолновое смещение максимума при ~3900 A. Путем вычитания кривых поглощения на различных стадиях обесцвечивания получены спектры поглощения поверхностных и внутренних атомов (или ионов) избыточной Cu. Первый имеет вид широкой полосы, размытой в сторону коротких волн, с максимумом при 3580—3630 A (для различных образцов) и слабой полосы при 3720—3725 A. Второй имеет вид узкой симметричной полосы при 3725 A. Максимум при 2800 A приписан комплексным соединением Cu, образующимся за счет примеси $CuCl_2$ и H_2O. А. Х.

57370. **V-центры в сублимированных щелочногалоидных пленках. Тигарден** (V-centers in evaporated alkali halide films. Teegarden K. J.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 161 (англ.)

Наблюдается аналогия кривых поглощения (при —183°) в области ~5,5—2,5 *эв* тонких пленок (300—600 A), полученных одновременной сублимацией KJ и J_2 или KJ и Br_2 на кварцевую подложку при — 183°, и кривой для монокристалла KJ, окрашенного нагреванием в парах J_2. Аналогичные результаты получены для тонких пленок KBr, сублимированных одновременно с Br_2 или J_2 на кварц при —183°, и монокристалла KBr, рентгенизованного при —140°, содержащего *V*-центры. Кривые для KJ сильно отличаются от кривых для KBr, но в обоих случаях не зависят от сублимированного галогена. Сделан вывод, что при одновременной сублимации соли и галогена образуются *V*-центры. Конц-ия *V*-центров $\approx 10^{20}$ *см*$^{-3}$. В пленках KBr + J_2 отсутствует пик фундаментального поглощения KJ, т. е. число ионов J^- в KBr<1%, и *V*-полосы обусловлены основной решеткой KBr в согласии с моделью Зейца (РЖХим, 1955, 23167). А. Х.

57371. **Толщина и дисперсия показателя преломления тонких слоев окиси алюминия. Хенниг** (Über die Dicke und die Dispersion der Brechzahl dünner Aluminiumoxydschichten. Hennig Manfred), Z. Phys., 1956, **144**, № 1—3, 296—310 (нем.)

Интерференционным методом измерены толщина *d* и показатель преломления *n* пленок Al_2O_3, полученных электрохим. окислением Al в р-ре цитрата Al (I) (Strohmaier K., Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 508). В 0,1—0,5%-ных р-рах I *d* линейно возрастает с напряжением *V*, причем прирост *d*, $\Delta d/\Delta V$, равен 1,65 *мμ/в*. В 1,5%-ном р-ре I $\Delta d/\Delta V$ постоянен и равен 1,65 *мμ/в* до *V* = =130 *в* и далее падает до 1,6 *мμ* при 200 *в*. В 2%-ном р-ре $\Delta d/\Delta V$ = 1,65 *мμ/в* до 100 *в* и падает до 1,2 *мμ/в* при 200 *в*. В 3%- и 10%-ных р-рах результаты те же, что и в 2%-ных. *n* измерены на пленках, полученных в 3%-ных р-рах I. *n* не зависит от *d* (до 300 *мμ*) при всех λ, уменьшаясь от 1,577 при 366 *мμ* до 1,560 при 644 *мμ*. В области ~436 *мμ* наблюдается аномальное преломление, обусловленное повышенным поглощением. Для λ 436 *мμ* *n* = 1,537. А. Х.

57372. **Влияние поглощения люминесценции на ее интенсивность в порошкообразных люминофорах. Иванов А. П.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 1, 196—197

57373. **Передача энергии электронного возбуждения в твердых органических растворах. Кучеров, Файдыш** (Передача енергії електронного збудження в твердих органічних розчинах. Кучеров І. Я., Файдиш О. М.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 1, 57—61 (укр.; рез. русс.)

Определена концентрационная зависимость квантовых выходов люминесценции *B* основного в-ва и примеси для кристаллов антрацена с примесью $2 \cdot 10^{-4}$—$-6 \cdot 10^{-2}$% нафтацена и кристаллов нафталина с примесью 10^{-4}—10^{-1} % антрацена. Найдено, что уменьшение линейных размеров кристаллов от 0,5 *мм* до 1 μ приводит к уменьшению передачи энергии от основного в-ва к примеси. На основе предположения, что основную роль в передаче энергии играют экситоны, движение которых носит диффузионный характер, вычислены *B* основного в-ва и примеси. Вычисленные значения согласуются с опытными. А. Х.

57374. **Состав центра свечения перла фтористого натрия, активированного ураном. Добролюбская Т. С.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 3—8

Исследованы спектры люминесценции (Л) перлов на основе NaF, активированных $UO_2(NO_3)_2$, UO_2F_2, $Na_2U_2O_7$, UF_4 и закись-окисью урана. Возбуждение λ 365 *мμ*. Спектр Л, а, следовательно, состав центра свечения перла не зависит от хим. состава активатора и от конц-ии U (в интервале 10^{-6} —1 *г* U/*г* NaF). Оптимальная конц-ия $5 \cdot 10^{-5}$ *г/г*. При понижении т-ры от 20 до —190° полосы свечения сужаются и расщепляются на группы узких линий (всего 48 линий). Максимум интенсивности смещается от 555 *мμ* к 575 *мμ*. Весь спектр лежит в области ~520—628 *мμ*. Перлы на основе Na_2SO_4, Na_2CO_3 и других солей Na имеют очень слабое свечение, спектр которого не имеет структуры, характерной для NaF-U. Спектры перлов LiF-U и KF-U несколько отличаются от спектра NaF-U. Характеристики и спектры Л UF_6, $NaUO_2F_3 \cdot 4H_2O$, $NaUO_2F_3$, $Na_2U_2O_7$ резко отличаются от таковых для NaF-U, т. е. эти соединения не могут являться центрами свечения в NaF-U. Спектры Л и поглощения UO_2F_2 весьма близки к таковым у NaF-U. Сделан вывод, что центр свечения перла состоит из иона $(UO_2)^{2+}$ в окру-

жении ионов F^- и Na^+. Ион F^- является необходимым элементом центра свечения, а ион Na^+ влияет на его свойства и может быть заменен на K^+ или Li^+. А. Х.

57375. О поляризованной люминесценции в монокристаллах. Гречушников Б. Н., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 457—459

Получены теоретич. ф-лы для степени поляризации *P* люминесценции в анизотропном одноосном кристалле при различных условиях наблюдения и поляризации возбуждающего света. Вычислены поляризационные кривые для отрицательного кристалла $CaCO_3$ (I) и положительного кристалла каломели (II). Для I *P* меньше, а для II больше, чем *P*, рассчитанная методом С. И. Вавилова без учета анизотропии среды. А. Х.

57376. Некоторые исследования по безизлучательным переходам электронов в кристаллах. Тен Гын (결정내 전자의 무복사 이행에. 관한 몇가지 연구. 정 근), 조선 민주주의 인민공화국 과학원 학보. Чосôн минчучуы инмин конъхвагук гвахаквон хакпо, 1955, № 2, 20—48 (кор.)

57377. Определение отношения эффективных сечений захвата и рекомбинации оптических электронов в кристаллофосфоре ZnS-Cu, Co. Сюй Сюй-юн. Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 818—821

Для фосфора ZnS-Cu (10^{-4}), Co ($6 \cdot 10^{-6}$) оценено отношение эффективного сечения рекомбинации свободных электронов σ_0 к сечению их захвата σ. Оценка σ_0/σ для тепловых электронов произведена по кривым естественного затухания, а для оптич. электронов — по кривым высвечивания ИК-светом. Для оптич. электронов $\sigma_0/\sigma \approx 2$. Для тепловых электронов $\sigma_0/\sigma \approx 25$ при 65° и ≈ 100 при —140°. Результаты согласуются с теоретич. и эксперим. данными других авторов. Указано их значение для оценки правильности той или иной теории фосфоресценции. А. Х.

57378. Исследование центров захвата в кристаллах методом термического обесцвечивания. Лущик Ч. Б., Изв. АН ЭстССР, 1955, № 2, 4, 217—229

Метод заключается в получении кривых термообесцвечивания (ТО) различных добавочных полос поглощения (ПП) возбужденных кристаллов. Измерение производится в максимуме ПП при равномерном нагревании кристалла. Каждая ПП обесцвечивается в узком интервале г-р в результате тепловой ионизации соответствующих центров захвата. Теоретич. анализ кривых ТО позволяет определить тепловые энергии ионизации $E_т$ центров захвата и соотношение между вероятностями рекомбинации $P_р$ и повторного захвата $P_з$ освобожденных электронов. Для щелочногалоидных кристаллов получено $P_з \ll P_р$. На основании совпадения т-р максим. скорости обесцвечивания рентгенизованного KCl с т-рами пиков термовысвечивания фосфора KCl-TlCl сделан вывод, что пики при 410 и 325° K обусловлены освобождением электронов соответственно из *F*- и *M*-центров. Аналогичное совпадение для $KCl\text{-}CaCl_2$ и $KCl\text{-}CaCl_2\text{-}TlCl$ показывает, что пик термовысвечивания при 365° K обусловлен ионизацией Z_1 -полос при 580 *мμ* (ионы Ca^+). Из эксперим. данных вычислено, что $E_т$ для *F*-центров в KCl и Z_1-полос в $KCl\text{-}CaCl_2$ и $KCl\text{-}SrCl_2$ равна соответственно 1,02, 0,86 и 0,80 *эв.* А. Х.

57379. Люминесценция твердых тел. Вильямс (Solid-state luminescence. Williams Ferd E.), Advances Electronics, 1953, **5**, 137—168 (англ.)

Обзор. А. Х.

57380. Электролюминесценция полупроводниковых фосфоров. Фишер (Zur Elektrolumineszenz der Halbleiterphosphore. Fischer Albrecht), Z. Naturforsch., 1953, **8a**, № 11, 756—757 (нем.)

Электролюминесценция (ЭЛ) наблюдалась у фосфоров ZnO-Zn, ZnS-Ag, ZnO·MgO-Zn, ZnCdS-Ag, ZnS-Cu, ZnS·ZnO-Cu, ZnSSe-Cu и Zn_2SiO_4. Спеченные слои ZnO-Zn между электродами из различных материалов обнаруживают ЭЛ уже при 5 *в*, если электроны переходили из электрода в фосфор. При обратном направлении тока требуются значительно более высокие напряжения. Если электрод и фосфор разделены тонким слоем силиконового масла, то ЭЛ наблюдается только при отрицательном заряде электрода. ЭЛ ZnO-Zn объясняется на основе теории запирающего слоя. Электроны, поступающие в фосфор, ускоряются в электрич. поле поверхностного слоя и возбуждают центры свечения. Возможно также, что рекомбинация электронов с активатором происходит в поверхностном слое, где активатор ионизован механизмом холодной эмиссии. Для обоих процессов необходима напряженность 10^5—10^6 *в/см.* А. Х.

57381. Распределение свечения в кристаллах NaJ. Кестейи (Nátriumijodid kristályok világítóképességének eloszlása. Keszthelyi Lajos), Magyar tud. akad. Közp. fiz. kutato intez. kozl., 1953, **1**, № 1—2, 82—84 (венг.)

Фотоэлектрическим методом изучено распределение свечения, возбужденного γ-лучами в кристаллах NaJ, активированных Tl. С. К.

57382. Статистически-кинетическая теория люминесценции и электропроводности примесных полупроводников. Брозер, Брозер-Варминский (Statistisch-kinetische Theorie der Lumineszenz und elektrischen Leitfähigkeit von Störstellenhalbleitern. Broser I., Broser-Warminsky R.), Ann. Phys., 1955, **16**, № 5—8, 361—407 (нем.)

Сделана попытка получить общие ур-ния для описания оптич. и электрич. свойств полупроводников (кристаллофосфо́ров). Все энергетич. уровни полупроводников и фосфо́ров могут быть разделены на две системы, в каждой из которых постоянно сохраняется тепловое равновесие, даже если состояние кристалла в целом является неравновесным; к первой системе относятся электронная зона и близлежащие уровни (доноры), ко второй — дырочная зона и акцепторы. Поэтому кинетич. соображения привлекаются только при рассмотрении электронного обмена между двумя системами уровней. Рассмотрены три закона распределения донорных и акцепторных уровней (D_E и A_E) внутри запрещенной зоны: а) дискретное распределение, б) равномерное распределение внутри некоторой полосы и отсутствие уровней вне ее и в) экспоненциальное спадание D_E и A_E вглубь запрещенной зоны. При экспоненциальном законе распределения примесных уровней получает объяснение эмпирич. правило Мейера — Нельделя (Meyer W., Neldel H., Z techn Phys., 1937, 18, 588), согласно которому для различных образцов одного и того же в-ва константы $\ln \sigma_0$ и ε, входящие в ф-лу для темновой проводимости ($\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \varepsilon/kT$), связаны между собой линейной зависимостью $\ln \sigma_0 = u + v\varepsilon$; при этом для различных в-в *u* и *v* сохраняют близкие значения. При тех же предположениях исследована зависимость стационарных интенсивности люминесценции (*L*) и фотопроводимости ($\sigma_ф$) от интенсивности возбуждающего света и т-ры, а также закон спадания $L(t)$ и $\sigma_ф(t)$ в предварительно освещенном или нагретом фосфо́ре. В зависимости от соотношения параметров закон спадания $L(t)$ описывается экспонентой или бекерелевыми гиперболами различных порядков. Если активаторами являются акцепторы, обладающие дискретным распределением, то скорость рекомбинации в момент *t* может быть выражена через конц-ию донорных уровней в непосредственной близости от мгновенного положения электронного квази-

уровня Ферми. Это позволяет определить зависимости D_E по эксперим. кривым $L(t)$ или $\sigma_ф(t)$. Э. Р.

57383. Внедрение активаторов в ZnS-люминофоры путем диффузии. Риль Н., Ортман Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1693—1700

Продолжены исследования (Докл. АН СССР, 1949, 66, 613, 841) диффузии активатора-Cu в ZnS-фосфóры и из фосфóров на поверхность. Некоторые фосфóры ZnS-Cu, полученные при 1000—1200°, являются пересыщ. по отношению к Cu. При отжиге при 300—500° часть [Cu][S^2]-центров зеленого свечения исчезает; Cu из них частично диффундирует на поверхность кристалла, а частично присоединяется к оставшимся [Cu][ ]-центрам, превращая их в (Cu)[Cu][ ]-центры синего свечения ((Cu) — атом Cu в междуузлие, [Cu] — в узле, [ ] — S^2-вакансия). Установлено общее правило: если при внедрении дополнительной Cu в ZnS-Cu резко усиливается синяя полоса свечения Cu, то данный фосфóр обнаруживает также резко выраженные эффекты диффузии Cu на поверхность при отжиге в интервале 300—500°, причем появляется синяя полоса Cu. Диффузия Cu внутрь фосфора и на его поверхность определяется конц-иями [Zn][ ]-центров (акцепторов меди) в объеме, атомов Cu на поверхности и атомов Zn в междуузлиях. Обнаружено сильное десульфурирующее действие хлорирующих в-в ($ZnCl_2$, NH_4Cl) при 300—500° (см. РЖХим, 1956, 24934, 24935); оно приводит к образованию [Zn][ ]-центров, увеличению числа [Cu][ ]-центров и уменьшению числа (Cu)[Cu][ ]-центров. А. Х.

57384. Компоненты длительной фосфоресценции иодида натрия, активированного таллием. Эмай, Мегилл (The long-lived phosphorescent components of thallium-activated sodium iodide. Emigh C. R., Megill L. R.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1190—1194 (англ.)

Затухание длительной фосфоресценции NaJ-Tl при возбуждении γ-лучами Co^{60} исследовано при 29,9, 38,7 и 52,7°. Результаты интерпретируются на основе предположения, что различные уровни локализации функционируют независимо друг от друга и затухают по мономолекулярным законам. Вычислены глубины уровней и частотные факторы.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 6837. Petty G. M.

57385. Некоторые вопросы рекомбинационной люминесценции фосфора KCl-Tl при разных видах возбуждения. Щукин И. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 6, 834—846

Для фосфора KCl-Tl ($\sim 5\cdot10^{-3}$ мол.%) определена эффективность рекомбинации электронов с излучением, обусловленным активатором (т. е. отношение числа излученных квантов люминесценции Tl^+ к общему числу вступивших в рекомбинацию электронов) при возбуждении УФ-, рентгеновскими и γ-лучами. Подтверждена сенсибилизация свечения Tl^+ механизмом передачи энергии возбуждения от основного в-ва к активатору. При этом основную роль играет передача энергии, связанная с ионизацией Tl^+. Обнаружено, что ионизация Tl^+ при возбуждении приводит к уменьшению поглощения в полосе активатора. А. Х.

57386. Люминофоры для трехцветных телевизионных трубок. Брил, Класенс (Phosphors for tricolour television tubes. Bril A., Klasens H. A.), Philips Res. Repts, 1955, **10**, № 5, 305—318 (англ.; рез. франц., нем.)

Измерены выходы свечения и спектральные составы излучения при возбуждении катодными лучами люминофоров с синим, зеленым и красным свечением, которые можно было бы использовать в трехцветных телевизионных трубках. Найдено, что световые характеристики экрана определяются в основном красным люминофором, который при хорошей цветности имеет недостаточную светоотдачу, а при удовлетворительной светоотдаче дает плохую цветопередачу. Поэтому находят компромиссное решение. Оптимальными красными люминофорами являются (0,2 Zn, 0,8 Cd) S-10^{-4}Ag (0,97 Zn, 0,03 Cd)Se-Cu и β-$Zn_3(PO_4)_2$-Mn, имеющие светоотдачи 10,5, 13,5 и 7,5 *лм/вт* соответственно. В качестве зеленой компоненты хороши виллемит или $ZnAl_2O_4$-Mn и в качестве синей — любой из следующих люминофоров: ZnS-Ag со структурой вюрцита или сфалерита, ZnS без активатора со структурой вюрцита и (Ca,Mg)SiO_3-Ti. Б. Г.

57387. Экспериментальное исследование электропроводности сложных сублимированных слоев металл — диэлектрик. Фельдман (Étude expérimentale de la conductibilité électrique des dépots complexes métal — diélectrique obtenus par évaporation. Feldman Charles), Ann. phys., 1955, **10**, mai-juin, 435—478 (франц.)

Исследована зависимость сопротивления R от т-ры и напряженности поля для тонких Pt-слоев в сложных слоях трех типов: Pt сублимирована на слой сублимированного диэлектрика, оба сублимированы одновременно, диэлектрик сублимирован на Pt. Диэлектриками служили: CaF_2, KBr, SiO_2, MgF_2, ZnS, SiO. Исследована способность слоев SiO_2 и SiO предохранять нижележащую Mo-пленку от окисления O_2 воздуха. В отсутствие защитного слоя R свеженапыленного Mo-слоя за несколько дней возрастает на много порядков. Слои SiO_2 и SiO оказывают сильное защитное действие. А. Х.

57388. Электрические свойства InSb. Наследов Д. Н., Халилов А. Ю., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 1, 6—14

Измерены температурная зависимость электропроводности в интервале 1,3—673° K, эффект Холла в полях до 33000 *э* и изменение сопротивления в магнитном поле 20000 *э* образцов InSb с p-проводимостью (стехиометрич. состава) и с избытком 0,1 или 0,01% In или Sb и n-проводимостью (стехиометрич. состава). А. Х.

57389. Электронные состояния в возмущенной периодической решетке. Фьюэр (Electronic states in a perturbed periodic lattice. Feuer Paula), Phys., Rev., 1955, **99**, № 4, 1092—1097 (англ.)

Рассмотрены решения одномерного волнового ур-ния для электрона в поле, состоящем из периодич. части и локального возмущения (решетка с дефектом). Собственные функции представлены в виде $\psi(x) = \Sigma_k\varphi(x_k)a(x-x_k)$, где x_k — координаты узлов решетки, $a\ (x-x_k)$ — функции Ванье. Коэфф. $\varphi(x_k)$ удовлетворяют, вообще говоря, дифференциальному ур-нию бесконечного порядка. Найдены решения этого ур-ния в первом приближении квазиклассич. метода. Исследованы различные типы возмущающего потенциала. Ш. К.

57390. Фотопроводимость борной кислоты. Вендель, Рихтер (Über die Photoleitfähigkeit von Borsäure. Wendel Georg, Richter Gisela), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 3, 175—177 (нем.)

Обнаружена и исследована фотопроводимость $\sigma_ф$ кристаллич. и плавленой H_3BO_3 (**I**) и стеклообразного B_2O_3 (**II**). Порог $\sigma_ф$ лежит при 2500 A в соответствии с длинноволновой границей поглощения **I** (2400 A) и **II** (2500 A). Опыты проводились при освещении λ 2537 A. Фотоки $i_ф$ при $V = 100$ *в* равны 10^{-10}—10^{-9} *a*. Закон Ома выполняется до полей ~ 500 *в/см*, далее наступает насыщение. $\sigma_ф$ плавленой **I** и **II** на ~ 2 порядка ниже, чем кристаллич. **I**. Наличие $\sigma_ф$ у плавленой **I**

и у II приписано высокой степени упорядоченности их структур в согласии с рентгеноструктурными данными (РЖХим, 1956, 9260). Носители фототока — электроны. При освещении образцов, обладающих высокой темновой проводимостью $\sigma_т$, наблюдается сначала обратимое, а при длительном освещении сильное и необратимое уменьшение $\sigma_т$. Исходная $\sigma_т$ восстанавливается при наложении сильных полей. Явление приписано фотохим. превращениям с участием H_2O. А. Х.

57391. **Исследование фотоэлектрического поглощения γ-лучей в иодиде натрия, активированном таллием.** Ю х а н с с о н (An investigation of the photoelectric absorption of gamma-rays in thallium-activated sodium iodide. J o h a n s s o n K a r l-E r i k), Arkiv fys., 1956, **10**, № 3, 247—278 (англ.)

57392. **Исследование неупругого отражения электронов с поверхности закиси меди. Г о р н ы й Н. Б.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 1, 160—170

Среди электронов, отраженных от моно- и поликристаллич. поверхностей, имеются неупруго-отраженные с дискретными потерями энергии. Это объясняется передачей первичными электронами электронам кристаллич. решетки энергии, необходимой для перевода последних из заполненной зоны в зону проводимости. А. Х.

57393. **Интерпретация измерений проводимости антимонида индия. Ф о л ь б е р т, М а д е л у н г** (Zur Deutung von Leitfähigkeitsmessungen an Indiumantimonid. F o l b e r t h O. G., M a d e l u n g O.), Z. Naturforsch., 1953, **8a**, № 10, 673—675 (нем.)

Температурная зависимость проводимости σ и константы Холла R в области собственной σ отличается от обычной для полупроводников линейной зависимости хода. Это объясняется тем, что для InSb отношение подвижностей $b = \mu_n/\mu_p$ велико и минимум σ лежит не в области собственной σ ($p=n$), а в области дырочной σ при $p=bn$. С учетом этого и других факторов выведено выражение для σ и R, которое качественно хорошо согласуется с эксперим. данными. Е. С.

57394. **Диэлектрические свойства додекагидрата двузамещенного фосфата натрия. К и р и я м а, С а и т о** (Dielectric properties of disodium monohydrogen phosphate dodecahydrate, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. K i r i y a m a R y ô i t i, S a i t o Y u s i r o), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, № 9, 531 (англ.)

Измерены температурный (от —170° до т-ры дегидратации) и частотный (0,3 *кгц* — 3*Мгц*) ход диэлектрич. проницаемости ε и потерь крупных монокристаллов $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Анизотропии диэлектрич. свойств не наблюдается. Сделан вывод, что молекулы H_2O связаны с атомами O, так же как в кристаллич. решетке льда. А. Х.

57395. **Электронная проводимость диэлектрических кристаллов (алмаз и галогениды серебра). А л ь м а н, Р о с с е л ь** (Conduction électronique dans les cristaux diélectriques (diamant et halogénures d'argent). A l l e m a n d Ch., R o s s e l J.), Helv. phys. acta, 1954, **25**, № 6, 519—546 (франц.; рез. англ.)

Методом кристаллич. счетчика исследовано поведение электронов проводимости и дырок в алмазе, AgCl и AgBr. В случае алмаза средняя энергия ионизации и зависимость $\mu\tau$ (μ — подвижность, τ — среднее время жизни носителей заряда) измерены при возбуждении α- и β-частицами. Для AgBr и AgCl при β-возбуждении раздельно определены μ и τ и получена кривая $\mu = f(T)$, в интервале 200—77° К. В отличие от алмаза дырочная проводимость не обнаружена. Плотность ионизованных центров рассеяния в 10^4 раз больше плотности центров захвата. У всех исследованных кристаллов имеется поверхностная зона с повышенной конц-ней центров захвата. А. Х.

57396. **Некоторые вопросы многоэлектронной теории полупроводников. В о н с о в с к и й С. В.,** Ж. техн. физ., 1955, **25**, № 12, 2022—2029

Предложено обобщение многоэлектронной полярно-экситонной модели атомных полупроводников (ПП) на случай, когда в основном состоянии результирующий спин в каждом узле кристалла равен нулю. Рассмотрен атомный ПП, в основном состоянии которого на каждый узел приходится два валентных электрона с противоположными спинами. В таком ПП возможны следующие электронные переходы: 1) возбуждение одного или двух электронов в узле без перехода их в другие узлы; 2) возбуждение электрона с переходом его в один из соседних узлов на возбужденный уровень и с образованием дырки; 3) возбуждение двух электронов в одном узле с одновременным их переходом на один из соседних узлов. Первый тип переходов является источником бестоковых экситонов. Поскольку при таком возбуждении спин электрона ($\sigma = \pm 1/2$) может либо измениться, либо остаться прежним, в рассматриваемой модели существуют 4 типа бестоковых экситонов, подчиняющихся бозевской статистике. Второй тип переходов является источником токовых экситонов типа лишних электронов и дырок одноэлектронной модели (статистика фермиевская), а третий — источником бозевских возбуждений, являющихся аналогом двоек и дырок первоначальной полярной модели. Предложенная модель ПП позволяет трактовать как равновесные свойства полупроводников, так и кинетич. явления в них. Ш. К.

57397. **Магнитные данные об электронной структуре зоны проводимости в Ge. К р о ф о р д, Ш в е й н л е р, С т и в е н с** (Magnetic indications of electronic structure of the conduction band in Ge. C r a w f o r d J. H., Jr, S c h w e i n l e r H. C., S t e v e n s D. K.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1330—1331 (англ.)

Опыты по циклотронному резонансу (РЖХим, 1956, 42497) показали, что минимум энергии электрона проводимости в Ge как функции его квази-импульса (E (k)) лежит в направлении [111]. Эти опыты не дают, однако, возможности определить, где находится этот минимум — на поверхности зоны Бриллюэна или внутри нее. На основе измерений магнитной восприимчивости Ge показано, что минимум E(k) находится на поверхности зоны Бриллюэна. Ш. К.

57398. **Измерение термо-э. д.с. освещенного сульфида свинца. М ю з е р** (Thermospannungsmessungen an belichtetem Bleisulfid. M ü s e r H e l m u t A.), Z. Phys., 1956, **144**, № 1-3, 56—65 (нем.)

Исследовано влияние освещения на термо-э. д. с. сублимированных слоев PbS при разности т-р между электродами 0—30°. Установлено, что освещение не влияет на термо-э. д. с., а наблюдаемые эффекты обусловлены фото-э. д. с. А. Х.

57399. **Зависимость поляризации и потерь высокомолекулярных органических диэлектриков от напряженности электрического поля. А р ь е в А. М.,** Тр. Н.-и. физ.-матем. ин-та Ростовск. н/Д ун-та, 1955, **27**, № 6, 91—103

Измерены диэлектрич. проницаемость и потери 11 типов смол из следующих групп: неполярные и полярные линейные полимеризационные; конденсационные, содержащие формальдегид, и карбамидные конденсационные смолы. Даны технич. рекомендации. А. Х.

57400. **Квантовый выход кадмийсульфидного фотоэлемента с запирающим слоем. М а р б е р г е р, Р е й н о л д с, А н т с, Х о г а н** (Quantum yield of a cadmium sulfide photovoltaic cell. M a r b u r g e r R. E., R e y n o l d s D. C., A n t e s L. L.,

H o ḇ a n R. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2448—2449 (англ.)

С помощью выведенного ранее ур-ния для фото-э. д. с. (Lehovec. K., Phys. Rev., 1948, **74**, 463) получена кривая спектрального распределения квантового выхода для монокристального CdS-фотоэлемента с запирающим слоем. А. Х.

57401. Проводники и полупроводники среди фосфидов I и II подгрупп. Юца, Бер (Leiter und Halbleiter unter den Phosphiden der ersten und zweiten Nebengruppe. J u z a R o b e r t, B ä r K a r l), Z. anorgan und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 230—245 (нем.)

Исследованы электрич. свойства литых и прессованных образцов. Cu_3P: металлич. проводимость, уд. сопротивление при 0° $\rho_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ *ом см*, температурный коэфф. сопротивления $\alpha = \Delta\rho / \rho_0 \cdot \Delta T = +2{,}2 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$. Дифференциальная термо-э. д. с. относительно Ag при 32° $dE/dT = +0{,}0072$ *мв град*$^{-1}$. CuP_2: дырочный полупроводник (ПП); на прямой $\lg\rho = f(1/T)$ имеется излом около —50°; $\rho_0 = 57{,}5—378$ *ом см*; ниже —50° энергия активации носителей тока $\Delta\varepsilon = 0{,}26 - 0{,}35$ *эв*, выше —50° 0,31—0,40 *эв* (собственная проводимость); $dE/dT = +0{,}69$— —0,80 *мв град*$^{-1}$. AgP_2: переходный дырочный ПП, $\rho_0 = 0{,}3$ *ом см*; при —15° ρ_0 проходит через минимум; $dE/dT = +0{,}48$ *мв град*$^{-1}$; Au_2P_3: металлич. проводимость; $\rho_0 = 1{,}24 \cdot 10^{-2}$ *ом см*; $\alpha = +2{,}8 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$. Zn_3P_2: дырочный ПП; ρ_0 и $\Delta\varepsilon$ сильно зависят от условий получения, окружающей атмосферы и освещения. В вакууме без освещения для трех образцов получено: $\rho_0 = 1{,}6 \cdot 10^4$, $2{,}9 \cdot 10^3$ и $1{,}0 \cdot 10^3$ *ом см*; $\Delta\varepsilon = 0{,}49$, 0,61 и 0,51 *эв*; $dE/dT = +1{,}2$ *мв град*$^{-1}$ и уменьшается с повышением т-ры. Cd_3P_2: $\rho_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ *ом см*, $\alpha = +3{,}9 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$; $dE/dT = -0{,}15$ *мв град*$^{-1}$, что указывает на электронную проводимость. Линейная зависимость параметра решетки и молярного объема от состава указывает на образование непрерывного ряда твердых р-ров $Zn_3P_2 - Cd_3P_2$. До ~50 мол. % Cd_3P_2 сохраняется характер проводимости Zn_3P_2 при слабом возрастании ρ_0 и $\Delta\varepsilon$. При 75 мол. % Cd_3P_2 ρ_0 и $\Delta\varepsilon$ сильно уменьшаются. А. Х.

57402. Подготовка поверхности и измерение сопротивления полупроводниковых кристаллов. Манфрино (Preparazione delle superfici e misura della resistivita di cristalli semiconduttori. M a n f r i n o R e n a t o), Alta frequenza, 1955, **24**, № 4—5, 390—420 (итал.; рез. нем., англ., франц.)

Описаны механич., хим. и электролитич. способы подготовки поверхности полупроводниковых кристаллов для колич. микроскопич. измерений. Приведены микрофотографии поверхностей монокристалла Ge, подвергнутых различной хим. обработке. Описана аппаратура для измерения электросопротивления ρ кристаллов; измерено ρ вдоль линии, проведенной на поверхности кристалла, и получены кривые изосопротивления на одной из граней кристалла Ge. А. Х.

57403. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов (Ba, Sr)TiO_3, (Ba, Pb)TiO_3, Ba(Ti, Sn)O_3 и Ba(Ti, Zr)O_3. Рой Н. А., Акуст. ж., 1956, **2**, № 1, 62—70

Исследован температурный ход диэлектрич. проницаемости твердых р-ров на основе $BaTiO_3$, измерены их пьезомодули и величина коэрцитивной силы при комнатной т-ре. А. Х.

57404. Электронные свойства нитрида алюминия. Лагреноди (Propriétés électroniques du nitrure d'aluminium. L a g r e n a u d i e J e a n), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **54**, № 2, 222—225 (франц.)

Длинноволновая граница собственного поглощения кристаллов AlN (**I**) лежит ~3200 А. что соответствует энергии активации ~3,8 *эв* при 20°. В области 0,60—0,65 μ наблюдается слабая полоса поглощения и за 0,40μ — другая полоса. Эти полосы обусловливают голубую или желтую окраску большинства кристаллов и указывают на существование примесных уровней с энергией активации *E* 2 и 3,2 *эв*. В ИК-области заметное поглощение наблюдается лишь при λ > 2μ. **I** обладает одноосной анизотропией, $n_g = 2{,}18 \pm 0{,}06$, $n_m = 2{,}00$. Зависимость $\lg\sigma = f(1/T)$ выражается ломаными прямыми, которым соответствуют *E* 0,6—0,8, 2,2, 3,2—3,8 4 2 и 5,2 *эв*. При возбуждении светом лампы Вуда наблюдается весьма кратковременная желто-зеленая или зеленая люминесценция. В исследованных кристаллах имеются примеси Al_2O_3, Si и C. По мнению автора, Si замещает Al, а C или O замещают N в решетке **I**. Si и O служат донорами, C — акцептором. Возможны вакансии N и Al. Отмечена аналогия между свойствами **I** и других соединений V—III групп, а также SiC и ZnO. А. Х.

57405. Некоторые электрические свойства нитрида и карбида титана. Мюнстер, Загель (Über einige elektrische Eigenschaften von Titannitrid und Titancarbid. M ü n s t e r A., S a g e l K.), Z. Phys., 1956, **144**, № 1—3, 139—151 (нем.)

Измерены уд. электросопротивление ρ, постоянная Холла *R* и магнитная восприимчивость χ TiN (**I**) и TiC (**II**) в интервале 1,6—1100° К. **I** и **II** получают на носителе, нагретом до 1100—1300° С и находящемся в токе H_2, содержащем пары $TiCl_4$ и примесь N_2 или углеводорода. Все газы тщательно очищены от O_2. **I** и **II**, полученные на носителе из W-проволоки или Al_2O_3, обладают типично металлич. свойствами. **I** и **II**, полученные на кварцевом стекле или другом, содержащем SiO_2 носителе в некотором интервале т-р являются типичными полупроводниками: температурный коэфф. ρ отрицателен, сверхпроводимость отсутствует, носители тока — электроны. У толстых слоев **I** (~10 μ) максимум ρ лежит при 150—400° С (в зависимости от т-ры носителя при синтезе). У тонких слоев **I** (~1—6 μ) он смещен к 2—4° К. ρ Полупроводникового **I** при 20° С в ~10—10^3 раза больше ρ металлич. **I**. Металлич. **I** и **II** и полупроводниковый **I** слабо парамагнитны, а полупроводниковый **II** диамагнитен. Рентгенографич. исследование не обнаруживает различий в параметре решетки обоих типов проводников. Показано, что полупроводниковые свойства нельзя приписать внедрению атомов O, образовавшихся в результате восстановления SiO_2. А. Х.

57406. Изменение контактного потенциала с температурой. Мёнх (Über die Änderung der Voltaspannung mit der Temperatur. M ö n c h G. C.), Z. Phys. 1956, **144**, № 1—3, 263—268 (нем.)

Исследована температурная зависимость контактной разности потенциалов ΔV между поверхностями Ag_2S, AgJ и Cu_2O и Ni-электродом. В случае Ag_2S в точке превращения $\beta \rightarrow \alpha$ (179°) на прямой $\Delta V = f(t°)$ в некоторых условиях опыта наблюдается излом, а в других условиях он отсутствует. В случае AgJ излом в точке превращения $\beta \rightarrow \alpha$ (144,6°) отсутствует. Ход кривых $\Delta V = f(t°)$ зависит от условий опыта. Результаты приписаны влиянию поверхностных слоев. А. Х.

57407. Колебания фотопроводимости и счетных характеристик алмазов. Чампион, Дейл (Variations in the photoconductivity and in the electrical counting properties of diamonds. C h a m p i o n F.C., D a l e B.), Proc. Roy.Soc., 1956, **A234**, № 1198, 419—432 (англ.)

В интервале 150—500° К измерена фотопроводимость $\sigma_ф$, вызванная облучением β-лучами и светом, в нескольких алмазах. Скорость отсчета и $\beta_ф$ уменьшаются с понижением т-ры, что приписано увеличению подвижности носителей. Свойства алмазов сильно зависят от их предистории. Из различных температурных эф-

фектов оценено, что глубина уровней локализации равна 0,6 и 1 *эв*. А. Х.

57408. Исследование поглощения, остаточных лучей и «отсутствующих лучей» в видимом спектре CuJ при 77°К. Никитин, Рейсс (Étude de l'absorption, des rayons restants et des «rayons manquants» de CuJ á 77° K dans le spectre visible. Nikitine Serge, Reiss René), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 2, 238—240 (франц.)

Пластинки CuJ толщиной 0,06±0,01 μ получали сублимацией в вакууме при 400° C на стеклянную пластинку при 120° C. В спектре поглощения при 77° K имеется линия 4052,2±0,5 A шириной ∼8 A, приписанная экситону. В спектре отражения имеется максимум, аналогичный остаточным лучам, положение которого с точностью до 1 A совпадает с положением линии поглощения экситона, а также минимум при 4044,1±0,5A с интенсивностью, близкой к нулю, который авторы предлагают назвать «отсутствующим лучом». Наличие последнего объясняется с помощью теории, аномальной дисперсии CuJ. А. Х.

57409. Исследование температурной зависимости работы выхода металлов и полупроводников. Бёттгер (Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von Elektronen an Metallen und Halbleitern. Böttger Otto), Z. Phys., 1956, **144**, № 1-3, 269—295 (нем.)

Работа выхода φ Cu- и Ni-жести определена как разность контактных потенциалов в зависимости от времени, т-ры и вакуума. Для Cu_2O (*p*-тип), NiO (*p*-тип) и CuO (*n*-тип) исследована зависимость φ от т-ры. А. Х.

57410. Диамагнетизм свободных электронов и восприимчивость щелочных металлов. Марч, Донован (Free electron diamagnetism and susceptibilities of the alkali metals. March N. H., Donovan B.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 5, 464—465 (англ.)

Показано, что поправки к диамагнитной восприимчивости χ электронов в металле на корреляцию и на обмен имеют противоположные знаки, так что результирующее значение χ близко к его значению (χ_L) для свободных электронов (диамагнетизм Ландау). На основе полученного ранее (РЖХим, 1956, 35164) выражения для энергии корреляции найдено, что отношение χ/χ_L составляет 1,10 (Li), 1,13 (Na), 1,16 (K), 1,17 (Rb) и 1,19 (Cs). Вычисленные значения полной восприимчивости (с учетом спинового парамагнетизма) сравнены с известными эксперим. данными. Ш. К.

57411. Антиферромагнетизм комплексных фторидов, имеющих структуру перовскита. Мартин, Нюхольм, Стивенсон (Antiferromagnetism in complex fluorides with perovskite structures. Martin R. L., Nyholm R. S., Stephenson N. C), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 83—85 (англ.)

Приведены результаты рентгенографич. и магнитного исследований комплексных фторидов KMF_3, где M=Mn (**I**), Fe (**II**), Co (**III**), Ni (**IV**), Cu (**V**), Zn (**VI**) и Cd (**VII**). Дебаеграммы **I**—**VI** соответствуют псевдокуб. решетке перовскита с параметром, равным для **I**, **II**, **III**, **IV** **VI** и **VII** 4,19, 4,11, 4,07, 4,01, 4,05 и 4,33 A; структура **V** наиболее искажена и **V** обладает более низкой симметрией. **VI** диамагнитен. Эффективные магнитные моменты **I**—**V** при комнатной т-ре, вычисленные по закону Кюри, соответственно равны 4,89, 4,17, 4,03, 2,07 и 1,46 μ_B, т. е. меньше соответствующих только спиновым значениям, хотя уменьшение их за счет взаимодействия соседних парамагнитных M^{2+} исключено большим расстоянием (5,5—6 A). Измерения магнитной восприимчивости χ **I**—**V** при 90—400° K показали, что несмотря на высокое магнитное разбавление эти в-ва антиферромагнитны; выше максимума ($T_{аф.}$) χ уменьшается по закону Кюри — Вейсса. Для **I** $T_{аф}$ не установлена, для **II**—**IV** она равна 115, 135, 275 и < 100° K. В твердых р-рах $KNi_xZn_{1-x}F_3$ $T_{аф}$ уменьшаются с увеличением магнитного разбавления. И. Р.

57412. Парамагнитный резонанс в кристаллах NaCl, содержащих примесь марганца. Осима, Абе, Нагано, Нагуса (Paramagnetic resonance of NaCl crystals containing additions of manganese impurity. Oshima Keichi, Abe Hidetaro, Nagano Hiroshi, Nagusa Mahoko), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1721—1722 (англ.)

На волне 3 *см* при комнатной т-ре исследовались образцы, полученные из водн. р-ра и из расплава. Форма кривых была лоренцова и не зависела от конц-ии Mn и от ориентации кристалла. Образцы, полученные из расплава, дали 2 типа кривых: 1) при медленном охлаждении (от 750° до комнатной т-ры) $g = 2{,}004$, полуширина $\Delta H = 39 \pm 5$ *э*; 2) при быстром охлаждении $g = 2{,}015$, $\Delta H = 222 \pm 15$ *э*. Образцы из водн. р-ра дают $g = 2{,}018$ и $\Delta H = 220 \pm 25$ *э*. Если образцы, полученные из расплава, нагревать и держать при т-ре *T* в течение некоторого времени, а затем быстро охлаждать до комнатной т-ры, то при $T < 300°$ резонансные кривые не изменяются, а при $T > 500°$ кривая для образцов, полученных при медленном охлаждении, переходит в тип (2). При промежуточных т-рах наблюдается наложение кривых (1) и (2) друг на друга. Кривые уд. теплоемкости в образцах, полученных при медленном охлаждении, имеют широкие эндотермич. пики между 360 и 420°. Результаты показывают, что имеются два различных состояния примесей Mn в NaCl, одно из которых стабильно выше, а другое — ниже 500°. Первое имеется в быстро охлажденных образцах, второе — в медленно охлажденных. Энергия активации перехода из одного состояния в другое оценена в 27 *ккал/моль*. Л. Ш.

57413. Ядерный магнитный резонанс в полупроводниках. I. Обменное уширение в InSb и GaSb. Шулман, Мейс, Мак-Колл (Nuclear magnetic resonance in semiconductors. I. Exchange broadening in InSb and GaSb. Shulman R. G., Mays J. M., McCall D. W.), Phys. Pev., 1955, **100**, № 2, 692—699 (англ.)

Измерения производились в поле 6520 *гс* при ∼293° C и при 77° K. Образцы GaSb были *p*-типа с конц-ией дырок 10^{17} $см^{-3}$ при обеих т-рах. Результаты одинаковы для монокристалла и для порошка и не зависят от т-ры. Резонанс дали ядра Ga^{69}, Ga^{71}, Sb^{121} и Sb^{123}. При ∼293° K InSb— проводник с конц-ией носителей $3 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$, при 77° K — полупроводник *p*-типа с конц-ией дырок $3 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$. Форма кривых не зависит от т-ры и одинакова для порошка и для монокристалла. Резонанс дали ядра In^{115} и Sb^{121}. Форма линий в GaSb и InSb чисто гауссова. Наблюдаемые ширины линий авторы объясняют обменной связью ядер, которая осуществляется через взаимодействие с электронами. Обменное взаимодействие (ОВ) между неодинаковыми ядрами ведет к уширению линии. Константа ОВ сильно зависит от расположения уровней энергии электрона в валентной полосе и полосе проводимости. Л. Ш.

57414. Релаксация ядерных спинов в щелочных металлах. Холком, Норберг (Nuclear spin relaxation in alkali metals. Holcomb D. F., Norberg R. E.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1074—1091 (англ.)

Измерены времена спин-решеточной релаксации (T_1) и спин-спиновой релаксации (T_2) в металлич. Li^7, Li^6, Na^{23}, Rb^{85} и Rb^{87} методом спинового эхо (Hahn E. L., Phys. Rev., 1950, **80**, 580) при т-рах от —65 до 250°. В этом интервале т-р T_1 зависит только от взаимодействия с электронами проводимости. Измеренная вели-

чина T_1 согласуется с теорией (Korringa J , Physica, 1950, **16**, 601), учитывающей только сверхтонкое взаимодействие. В Li^6, Li^7 и Na^{23} обнаружена зависимость T_1 от резонансной частоты, чего теория Корринга не объясняет. Из значений T_1 и T_2 выведены значения коэфф. диффузии для Li^7, Na^{23} и Rb^{87}: $0{,}24^{+0,17}_{-0,10}$ exp $(-13\ 200 \pm 400/RT)$ *см²/сек.* $0{,}20^{+0,56}_{-0,15}$ exp $(-10000 \pm 600/RT)$ *см²/сек* и 0,23 exp $(-9400/^2RT)$ *см²/сек.* Вблизи т. пл. в Li и Na обнаружено резкое убывание T_2, хотя T_1 не изменяется. Аномальное изменение сопротивления и уд. теплоемкости вблизи т. пл. указывает на присутствие термически активированных пустот в решетке. У. К.

57415. Частотная зависимость магнитного резонанса в α-Fe_2O_3. Кумаган, Абе, Оно, Хаяси, Симада, Иванага (Frequency dependence of magnetic resonance in α-Fe_2O_3. Kumagai Hiroo, Abe Hidetaro, Ôno Kazuo, Hayashi Izuo, Shimada Junji, Iwanaga Kenzo), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1116—1118 (англ.)

Исследовалось магнитное резонансное поглощение в монокристаллах гематита α-Fe_2O_3. Полученные результаты сравнены с теорией Киттеля (Kittel C., Phys. Rev., 1948, **73**, 155) и результатами, полученными для синтетич. α-Fe_2O_3 (РЖХим, 1955, 45406). На длинах волн 6,23 и 3,15 *см* кривые не имели резонансного характера; на более высоких частотах наблюдался резонанс; получены следующие результаты (после длины волны приведены значения резонансного поля H_r): 1,53 *см* 1300 *э*; 1,10 *см* 3400 *э*; 0,83 *см* 5980 *э*; 0,65 *см* 8800 *э*; 0,54 *см* 11380 *э*. Ширина кривых была порядка 1000 *э*. H_r подчиняется линейному соотношению $H_0 = H_r + H_A$, где $H_0 = h\nu/g\beta$, $g = 2{,}54$, $H_A = 4250$ *э*. Соотношение Киттеля $H_0{}^2 = H_r(H_A + H_r)$ не описывает полученных результатов ни при каких значениях N_A Л. Ш.

75416. Самозалечивание трещин в кристалле. Леммлейн Г. Г., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1954, № 10, 158—160

Показано, что при изотермич. условиях происходит «самозалечивание» трещин кристалла в р-ре только за счет переотложения в-ва со стенок трещины (без привноса материала извне). Детальная расшифровка этого процесса производилась методом микрокинематографии на кристаллах $NaNO_3$. Залечивание трещины начинается сразу одновременно во многих точках и идет дендритообразно; в результате смыкания дендритов и их веточек вся полость трещины разбивается на множество изолированных полостей (вторичных жидких полостей), заполненных насыщ. р-ром. Согласно с принципом Кюри — Вольфа — принципа минимума поверхностной энергии,—«вторичная жидкая полость» разбивается на целый ряд мелких полостей, принимающих изометричную форму; при этом часть освободившейся свободной поверхностной энергии превращается в тепло. Изучен также процесс залечивания трещин на льду не из р-ра,а из насыщ. пара при т-ре от —5 до —6°. Трещина с блокированным отверстием залечивалась за счет переконденсации с плоских частей трещины в вогнутые. При открытой трещине происходила капиллярная конденсация паров воды из окружающего воздуха сперва в виде воды, которая затем через некоторое время затвердела. Отмечается, что процессы самозалечивания трещин имеют широкое распространение в природе не только при изотермич., но и при снижающейся, а иногда и возрастающей т-ре. М. Л.

57417. Синтез ферри- и ферросиликатов. Соколова Е. И., Листова Л. П. Вайнштейн А. З., Докл. АН СССР, 1954, **96**, № 6, 1225—1228

На основании изучения ферри- и ферросиликатных сульфатных и хлоридных систем равновесия сделан вывод, что для генезиса минералов важны не только величины pH и Eh, но особое значение имеет конц-ия отдельных породообразующих компонентов. Синтетически получены при 20° и при норм. давл. гетиты и гидрогетиты, ферросиликаты и минералы, близкие к хлоритовой группе. Э. Г.

57418. Влияние вибраций на кристаллизацию металлов. Говорков В. М., Шабалин К. Н., Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 1, 41—49

Изучалось влияние вибраций с частотой 6—35 *гц* и амплитудой 0,25—0,4 *мм* при кристаллизации Sb и Zn на их структуру, предел прочности при сжатии (для Sb) и продолжительность застывания. Вибрация способствует образованию мелкозернистой структуры и увеличению прочности металла. Значительно уменьшается и может быть полностью ликвидирована зона периферийной транскристаллизации. Сокращается продолжительность застывания слитка. Влияние вибрации возрастает с увеличением частоты и амплитуды колебаний. Оно объясняется, вероятно, ускорением образования зародышевых кристаллов, вследствие инерционного перемещения предзародышей в исходной фазе, что обеспечивает их более быстрый рост до устойчивых размеров. Одновременно выравниваются и температурные условия кристаллизации слитка, что увеличивает скорость его охлаждения и создает более благоприятные условия для образования зародышевых кристаллов. Б. З.

57419. Получение равновесной капельной системы кристалл — раствор. Клия М. О., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 2, 259—262

На дно кюветы (из обрезка стеклянной трубки высотой 1 *мм* и диам. 10—15 *мм*) и на покровное стекло наносят тонкий слой полициклогексиленэтила (гидрофобное, нерастворяющее большинство водорастворимых солей, изолирующее в-во), на который напрыскивают капельки слегка недосыщ. р-ра исследуемого в-ва (NH_4Cl или $AgNO_3$). После некоторого усыхания или охлаждения в капельках появляются видимые через микроскоп кристаллы, затем препарат накрывают стеклом, после такой изоляции получается близкая к равновесной система кристалл — капля насыщ. р-ра. Микрокиносъемка кристаллизации NH_4Cl и $AgNO_3$ показывает, что образующийся вначале дендрит по веточкам распадается на несколько самостоятельных кристалликов, меньшие кристаллики путем диффузии в дальнейшем поглощаются бóльшими и, в конечном счете, в капле остается один кристалл, принимающий равновесную форму; у NH_4Cl кристалл имеет почти шарообразную форму, а у $AgNO_3$ облик кристалла вследствие различной ориентировки изменяется от капли к капле. При достаточно малом градиенте т-ры когда скорость установления равновесия кристалл — р-р больше скорости роста (растворения) кристалла, возможно наблюдать самопроизвольный процесс перекристаллизации и не в строго изотермич. условиях. У кристаллов $<0{,}005$ *мм* этот процесс при комнатной т-ре заканчивается через 4—8 час., более крупных — через несколько суток. М. Л.

57420. О реальном распределении примесей в кристаллах, получаемых методом вытягивания из расплава, и о возможностях развития этого метода. Петров Д. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 50—55

На основании рассмотрения условий кристаллизации в методе вытягивания из расплава показано, что в столбике расплава, увлекаемом кристаллом, наблюдается падение конц-ии примеси от фронта кристаллизации в сторону основной массы расплава. Это приводит к периодич. неоднородности распределения примеси

вдоль слитка. Интенсивное перемешивание расплава или уменьшение скорости вытягивания устраняет эту неоднородность. Измерения микротвердости слитков, вытянутых из расплава Al с 4% Cu со скоростями 2,5; 0,25 и 0,06 *мм/мин*, подтверждают эти выводы. Кроме периодич. неоднородности имеется общая неоднородность распределения примеси, обусловленная неполнотой диффузии в кристалле. Ее удалось устранить путем непрерывного питания расплава при вытягивании сплавом того же состава, что и начальный состав вытягиваемого слитка (в его верхней части). А. Х.

57421. Искусственные алмазы. Путь открытия Бошке (Künstliche Diamanten. Der Weg der Entdeckung. Boschke Friedrich L.), Chem. Labor und Betrieb, 1955, **6**, № 10, 555—562 (нем.)

Популярный очерк. В. У.

57422. Изучение частиц ледяных туманов в Аляске. Тьюман, Робинсон (Studies of Alaskan ice-fog particles. Thuman William C., Robinson Elmer), J. Meteorol., 1954, **11**, № 2, 151—156 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 8162.

57423 К. Кристаллография алмаза. [сб. работ.] Ферсман А. Е. М., АН СССР, 1955, 566 стр., илл., 24 р. 40 к.

57424 К. Исследование диффузии кобальта в сплавах кобальт-алюминий и кобальт-никель-марганец с использованием радиоактивного изотопа кобальт-60. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. (Докл., представл. УССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атомной энергии). М., 1955, 11 стр., илл., беспл.

57425 К. Дисперсия и магнитное поглощение железа между 0 и 7000 мегагерц. Нашке (Dispersion et absorption magnétique du fer entre 0 et 7000 mégahertz. Thèse. Naschke Ernst. Gap, impr. de L. Jean, 1955, 48 p., ill.), (франц.)

57426 Д. Получение монокристаллов железа высокой чистоты и некоторые их свойства. Тальбо (Sur la préparation de monocristaux de fer de haute pureté et sur certaines propriétés de ce métal. Talbot Jean. Autoresumé thèse doct., Sci. phys. Univ. Paris, 1955), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 4, 600 (франц.)

57427 Д. Кристаллография поливанадатов. Калво (The crystallography of the polyvanadates. Calvo Crispin. Doct. diss., Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1736 (англ.)

57428 Д. Измерение параметров решетки в кристаллах различных сингоний при повышенных температурах. Билс (The directional measurement of lattice dimensions in crystal systems at elevated temperatures. Beals Robert Jennings. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1809—1810 (англ.)

57429 Д. Образование сверхструктуры в сплавах системы железо—алюминий — кремний. Сальваджо (Superlattice formation in iron-aluminum-silicon alloys. Salvaggio George J. Doct. diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1823—1824 (англ.)

57430 Д. Оптическое поглощение и параметр решетки BaO и их температурная зависимость. Цольвег (Optical absorption and X-ray lattice constant of BaO and their temperature dependence. Zollweg Robert John. Doct. diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 7, 1243 (англ.)

57431 Д. Электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов антрацена. Голдсмит (The electrical and photoelectrical properties of anthracene single crystals. Goldsmith George Jason. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1878 (англ.)

57432 Д. Квадрупольное расщепление линий ядерного резонанса алюминия в некоторых квасцах. Сегелкен (Quadrupolar splitting of the nuclear resonance lines of aluminum in some alums. Segelken Warren George. Doct. diss., Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1875—1876 (англ.)

57433 Д. Электро-оптические эффекты и парамагнитный резонанс в монокристаллах титаната бария. Хорниг (Electro-optics and paramagnetic resonances in barium titanate single crystals. Hornig Arthur William. Doct. diss., Stanford Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1878 (англ.)

См. также: Рентгеногр., электроногр. исслед. 57301, 57648, 57692, 57693, 57715, 57772, 57775, 58220—58222, 58257, 58260, 58261, 58263, 58267. Магнитный резонанс 57270—57273, 57275, 57278, 57279, 57281. Фаз. превращения 57495. Термодинамика кристаллов 57468, 57469, 58788. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 57228, 57235, 57243, 57251, 57254, 57258, 57260, 57261, 57295, 57298, 57313, 58265, 58266. Рост кристаллов 57488, 58258, 58262, 58888; 17033Бх, 17163Бх. Природа хим. связи в кристаллах 57300. Приборы и оборудование 58546—58551, 58558. Др. вопр. 57494, 57647, 57827, 58216, 58319, 58865, 58867, 59597

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

57434. Кинетическая теория несферических молекул. Кертисс (Kinetic theory of nonspherical molecules. Curtiss C. F.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 225—241 (англ.)

Рассматривается ансамбль несферич. выпуклых молекул, центр масс которых совпадает с центром симметрии, и вращение которых может быть описано классически. Состояние молекулы характеризуется координатами центра масс, компонентами поступательной скорости, эйлеровыми углами и компонентами угловой скорости. В предположении, что состояние газа не сильно отличается от равновесного, выведено модифицированное ур-ние Больцмана, описывающее изменение функции распределения со временем. Из ур-ния Больцмана получены ур-ние движения, ур-ние непрерывности, ур-ние баланса момента импульса и ур-ние баланса энергии. Эти ур-ния записаны в макроскопич. терминах тензора давлений, потока энергии, потока момента импульса и двух скоростей диффузии (вращательной и поступательной). Тензор давлений связан со сдвиговой и объемной вязкостью, поток энергии — с теплопроводностью и с внешними силами, а поток момента импульса — с шестью коэфф. Выведен ряд ур-ний, определяющих коэфф. переноса; они содержат интегралы, зависящие от конкретного механизма столкновений. Указано на связь теории с теорией Чапмена—Энскога. Е. Б.

57435. Молекулярная теория жидкостей и растворов. Баркер (Molecular theory of liquids and solutions. Barker J. A.), Revs Pure and Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 247—260 (англ.)

Обзор. Библ. 100 назв. А. А.

57436. Эффект Керра. Его измерение и приложение в химии. Ле-Февр, Ле-Февр (The Kerr effect. Its measurement and applications in chemistry.

Le Fevre C. G., Le Fevre R. J. W.), Revs Pure and Appl. Chem, 1955, **5**, № 4, 261—318 (англ.) Обзор. Библ. 202 назв. А. А.

57437. О применении анализа Фурье при расшифровке рентгенограмм жидкостей. Лашко А. С. Сб. научных работ лаборатории металлофизики АН УССР, 1954, № 5, 15—20

Показывается, что ф-ла Дебая для определения функции радиального распределения атомов или молекул по рентгенографич. данным применима всегда, когда упорядоченные области в жидкости малы по сравнению с рассеивающим объемом всего образца. Получаемая погрешность порядка $3R_0/R$ (где R_0 и R — порядок линейных размеров упорядоченной области и рассеивающего объема образца соответственно). В связи с этим автор считает неправильным утверждение (Петрашень М. И., Порай-Кошиц Е. А., Ж. эксперим. и техн. физ., 1951, **21**, 887), что при применении анализа Фурье априори предполагается неупорядоченное строение жидкости. М. А.

57438. Теплопроводность и силы между одинаковыми молекулами. Саксена (Thermal conductivity and force between like molecules. Saxena S. C.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 12, 587—602 (англ.)

Теория Чапмена — Энскога неоднородных газов использована для оценки силовых постоянных инертных газов ε и r_0 потенциала Леннард — Джонса $E(r) = 4\varepsilon[(r_0/r^{12} - (r_0/r)^6]$ по литературным данным о их теплопроводности. Исходной при расчетах была ф-ла (Hirschfelder J. O. и др., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 968) $[\lambda]_3 \cdot 10^5 = 2{,}6693 \quad (MT)^{1/2} f_\lambda^3 / (r_0^2 \Omega^{(2,2)*}) \times (5C_v/2)$, где $[\lambda]_3$ – третье приближение коэфф. теплопроводности, C_v — теплоемкость при постоянном объеме, M — мол. вес газа, T — абс. т-ра; функции f_λ^3 и $\Omega^{(2,2)*}$ табулированы в зависимости от $T^* = kT/\varepsilon$ в цит. выше работе. Разработаны два метода; на основе первого рассчитаны ε_0/k в °K и r_0 в A (в такой же последовательности их средние значения указаны после соответствующих интервалов т-р в °K) для He (100—300; 6,5; 2,716; 250—550; 8,4; 2,657), Ne (100—300; 40,8; 2,776; 250—525; 48,1; 2,734), Ar (100—300; 118,1—3,443; 250—525; 131,2; 3,379), Kr (200—525; 165,9; 369,8), Xe (200—525; 216,3; 4,019); второй метод дает He 290; 7,5; 2,688; Ne 225; 44,7; 2,748; Ar 200; 118,9; 3,436; Kr 365; 163,3; 3,699; Xe 375; 215,3; 4,021. Результаты удовлетворительно согласуются с расчетами других авторов по данным о вязкости и самодиффузии. Расчет термодиффузионного отношения дает хорошее согласие с опытом для Ar и плохое — для Ne. Функция F, входящая в соотношение $\lambda = F\eta C_v$, где η — вязкость, табулирована в третьем приближении в зависимости от T^* для $0{,}10 \leqslant T^* \leqslant 400$; рассмотрена зависимость от давления. Применение теории Энскога к расчету теплопроводности Ar при не очень больших плотностях (12,4—17 *атм* и 363,13—573,13°) дало удовлетворительное согласие с опытом. Е. Б.

57439. Изменение вязкости жидкостей с температурой. Корнелиссен, Ватерман (The viscosity temperature relationship of liquids. Cornelissen J., Waterman H. I.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 5, 238—246 (англ.)

Зависимость кинематич. вязкости жидкости ν от т-ры T описывается ур-нием $\lg \nu = A/T^x - B$. Значение константы x определяется по трем известным значениям вязкости ν_1, ν_2 и ν_3, измеренным при т-рах T_1, T_2 и T_3, по ф-ле $(\lg \nu_1 - \lg \nu_2)/(\lg \nu_2 - \lg \nu_3) = (1/T_1^x - 1/T_2^x)/(1/T_2^x - 1/T_3^x)$, а затем A и B находятся путем графич. построения в системе координат $\lg \nu - 1/T^x$. Практически для всех жидкостей x не превышает 3. Если экстраполяция или интерполяция проводятся в температурной области $\leqslant 100°$, то найденное значение x может быть округлено до целого числа; в этом случае отклонения вычисленных значений $\nu \leqslant 1{,}5\%$. Ур-ние применимо для диссоциированных и недиссоциированных жидкостей (углеводородов и их смесей, водн. р-ров сахара и серной к-ты, ртути, насыщ. и ненасыщ. минер. масел, жирных к-т и пр.) А. Р.

57440. Характер равновесия тяжелой вязкой несжимаемой вращающейся жидкости переменной плотности. I. Общая теория. II. Два частных случая. Хайд (The character of the equilibrium of a heavy, visous, incompressible, rotating fluid of variable density. I. General theory. II. Two special cases. Hide Raymond), Quart. J. Mech. and Appl. Math., 1956, **9**, № 1, 22—34; 35—50 (англ.)

I. Рассматривается вращение плоского горизонтального слоя вязкой несжимаемой жидкости, плотность $\rho = \rho(z)$ которой зависит лишь от вертикальной координаты, вокруг оси, направленной под углом ν к вертикали. Влиянием диффузии пренебрегается. Коэфф. вязкости считается зависящим от плотности и, тем самым, от вертикальной координаты. Исходя из ур-ний движения такого слоя и учитывая граничные условия, автор формулирует вариационные принципы проблемы для $\nu = 0$ и $\nu \neq 0$.

II. На основе вариационных принципов, сформулированных выше, рассматривается движение жидкости при $\nu = 0$ в случае, когда ее плотность распределена по закону $\rho(z) = \rho_0(z)\exp(\beta z)$ ($\beta > 0$, глубина конечна), и в случае, когда имеются два однородных слоя различной плотности (очень большая глубина). В первом случае неустойчивость, как показано, определяется двумя безразмерными параметрами, зависящим от β, кинематич. вязкостью, ускорением свободного падения и угловой скоростью вращения, во втором—одним параметром, связанным также и с плотностями слоев. Е. Б.

57441. Формулы вязкости для газов при критической температуре и атмосферном давлении. Утияма (常壓の臨界温度における氣 粘度の推算式・內山久), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 6, 310—315 (япон.; рез. англ.)

Для расчета вязкости газов при крит. т-ре и атмосферном давлении предложены три ф-лы. Приведена таблица, пользуясь которой можно по значениям величины $P_{кр}V_{кр}/RP_{кр}$ и крит. т-ре данного в-ва определить, какой из трех ф-л нужно пользоваться при расчетах. Е. Б.

57442. Вязкость газов при атмосферном давлении. Утияма (常壓における氣體粘度の推算式・內山久), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo) 1955, **19**, № 7, 342—348 (япон.; рез. англ.)

Сопоставлены ф-лы для расчета вязкости газов в зависимости от параметров состояния, предложенные ранее (Licht W., Stechert D. G., Jr, J. Phys. Chem., 1944, 48, 23; Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., 1948, 16, 968; Chem. Revs, 1949, 44, 222; Uyehara O. A., Watson K. M., Nat. Petrol. News, Techn. Sect., 1944, Oct., R764; Hougen O. A., Watson K. M., Chemical Process Principles. John Wiley, 1947, p. 870). По поведению вязкости при различных условиях в-ва разделены на несколько групп, для каждой из которых предложена ф-ла вязкости, дающая точность ~4%. Е. Б.

57443. Поправки и дополнения к статьям о формулах вязкости газов. Утияма (氣體粘度の推算式に關する報文の訂正追補 內山久). Кагаку когаку Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 2, 76 (япон.)

К РЖХим, 1956, 57441, 57442.

57444. Плотность дибутилфталата. Кемппинен, Гоксен (Density of dibutyl phthalate. Kemppinen A. I., Gokcen N. A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 126—127 (англ.)

Методом измерения веса и объема найдена плотность ρ дибутилфталата в интервале 2,4—64,7° C. Результаты с точностью ±0,0005 *г/мл* описываются ур-нием $\rho = 1{,}0619 - 0{,}000801\,t$, где *t* в ° C. Коэфф. линейного расширения 0,000265 *мм/мм град*. Коэфф. объемного расширения 0,000796 *мл/мл град*. Е. Б.

57445. К вопросу о связи электрической прочности жидких диэлектриков с их физико-химическими свойствами. Воробьев А. А., Калганов А. Ф., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 248—250

См. РЖХим, 1956, 31851.

57446. Вязкость пара [H_2O], пара тяжелой воды и аргона при атмосферном давлении вплоть до высоких температур. Бонилла, Ван, Уэйнер (The viscosity of steam, heavy-water vapor, and argon at atmospheric pressure up to high temperatures. Bonilla C. F., Wang S. J., Weiner H.), Paper Amer. Soc. Mech. Engr, 1955, № A-64 (англ.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (Contribution No 43 from the Chemical Engineering Laboratories, Engineering Center, Columbia University, New York), измерены вязкости H_2O (300—1200), D_2O (200—1500) и Ar (150—1500). В скобках указаны интервалы т-р в ° C, в которых производились измерения. Результаты сопоставлены с ф-лами различного типа, предлагавшимися ранее; показано, что в разных интервалах т-р расчеты должны производиться по различным ф-лам. Е. Б.

57447. Диффузия в двуокиси углерода при повышенных давлениях. О'Херн, Мартин (Diffusion in carbon dioxide at elevated pressures. O'Hern Harold A., Jr, Martin Joseph J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2081—2087 (англ.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (Hutchinson F., J. Chem. Phys., 1949, 17, 1081), измерена зависимость коэфф. диффузии в системе $C^{12}O_2 - C^{14}O_2$ от т-ры (0—100°) и плотности (вплоть до плотностей, в 400 раз превосходящих плотность при 1 *атм*). В первом приближении коэфф. диффузии в исследованном интервале обратно пропорционален плотности. Результаты вплоть до плотностей, в 200 раз превосходящих плотность при 1 *атм*, описываются известной теорией (Robb W. L., Drickammer H. G., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1504), но не согласуются с теорией Энскога. Выше 200-кратной плотности наблюдаемые значения коэфф. диффузии существенно выше расчетных. Е. Б.

57448. Электропроводность твердых ионно-атомновалентных веществ. VI. Электропроводность боросиликатов в лабильном состоянии. Мюллер Р. Л., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 14, 2428—2439

Рассмотрены три метода определения характеристич. величин электропроводности стекол в лабильном состоянии: энергии Ψ, теплоты Ψ_H и энтропии ΔS (Сообщение V, РЖХим, 1956, 42547). С помощью этих методов по имеющимся эксперим. данным вычислены Ψ, Ψ_H и ΔS для борнонатриевых и борнолитиевых стекол (I) в интервале 500—600°K и Na-силикатных стекол (II) в интервале 700—800°K. Для всех стекол Ψ уменьшается с ростом т-ры, обусловливая повышенный температурный рост проводимости σ. Для I при конц-ии ионов металла $[M] < 3\cdot10^{-5}$ ΔS и Ψ_H уменьшаются с т-рой, при $[M] = 4\cdot10^{-4}$ не изменяются и при $[M] > 1{,}5\cdot10^{-3}$ растут. Для II ΔS и Ψ_H растут с т-рой. В крит. области т-р электролитич. диссоциация сопровождается энтропийным эффектом в виде кривой $\Delta S\,(T)$ с максимумом. Восходящая ветвь ее обусловлена нарастанием локальных изменений степени упорядоченности в начале крит. области, и нисходящая ветвь — исчезновению температурных изменений вблизи т-ры плавления вследствие предельной разупорядоченности структуры. Температурный ход $\Psi_H\,(T)$ в основном определяется ходом энтропии диссоциации. Дана физ. интерпретация природы температурных изменений Ψ, Ψ_H и ΔS. Пересечение кривых σ I с различным содержанием одного и того же щел. окисла объяснено упорядочением структуры сетки валентных связей между атомами при переходе 3-валентного нейтр. атома B в отрицательный 4-валентный при увеличении конц-ии щел. окисла. У II наблюдается обратная картина и кривые σ не пересекаются. А. Х.

57449. Современные теории и техника изучения стеклообразного состояния. Пеш (Théories modernes et technique d'étude de l'état vitreux. Peyches I.), Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1954, **77**, № 1-2, 362—394 (франц.)

Обзор. Библ. 42 назв. В. Г.

57450 К. Некоторые физические свойства сжатого этилена. Экспериментальное уравнение состояния и вытекающие из него заключения о влиянии сжатия на значения некоторых собственных частот молекулы этилена. Гельдерманс (Enkele physische eigenschappen van gecomprimeerd aetheen. Bepaling van de experimentele toestandsvergelijking en hieruit getrokken conclusies, beschouwingen over de invloed van compressie op de waarde van enkele eigenfrequenties van het aetheenmolecuul. Geldermans Marinus Antonius 108 blz. Assen, Van Gorcum and Co., 1954, fr. 9.50. (голл.)

57451 Д. Диффузия $C^{14}O_2$ в смесях $C^{12}O_2$-H_2 и $C^{12}O_2$-C_3H_8. Чжоу Чжань-хуэй (Diffusion of $C^{14}O_2$ in mixtures of $C^{12}O_2$-H_2 and $C^{12}O_2$-C_3H_8. Chan Hui Chou. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1361—1362 (англ.)

57452 Д. Исследование обмена колебательной энергии методом «толчка в трубе». Тьюсди (Impact tube investigation of vibrational energy exchange. Tuesday Charles Sheffield.— Doct. diss. Princeton Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2034—2035 (англ.)

См. также: Термодинамика 57467, 57475, 57479, 57488, 57492. Межмол. взаимодействие 57286—57297, 57301, 57307—57315, 57318. Др. вопр. 57150, 57151, 57179

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

57453. Получение радиоизотопов в реакторах очень низкой мощности. Джарретт, Берджер (Producing Radioisotopes in very low power reactors. Jarrett A. A., Berger S.), Nucleonics, 1955, **13**, № 1, 64 (англ.)

Приведен перечень изотопов, получающихся при одночасовом облучении в реакторе мощностью в 1 *вт*, их периоды полураспада и уд. активности. При получении короткоживущих изотопов в реакторе низкой мощности вблизи от места их потребления увеличивается ассортимент доступных изотопов и сокращаются расходы. В. Л.

57454. Образование C^{11} из углерода под действием протонов с энергией 200—950 *Мэв*. Берчам, Саймондс, Янг (The production of ^{11}C from carbon by protons of energy between 200 and 950 *MeV*. Burcham W. E., Symonds J. L., Young J. D.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 11, 1001—1007 (англ.)

Полистироловые диски облучались в пучке рассеянных протонов с энергией 200—950 *Мэв*. По наблюдаемой активности дисков определено сечение образования 20,5-мин. C^{11} протонами 950 *Мэв* на ядрах C^{12},

равное $20,5 \pm 1,1$ *мбарн*. Изучено также изменение сечения в интервале энергий 200—950 *Мэв*. При этом вводились поправки на образование C^{11} по р-ции C^{12} (n, $2n$). С ростом энергии протонов сечение медленно уменьшается. Л. Ш.

57455. Изотопный эффект при протекании тока через расплавленный металлический калий. Лунден, Рейтерсверд, Лоддинг (Der Isotopieeffekt bei Stromdurchgang in geschmolzenem Kaliummetall. Lunden Arnold, Reuterswärd Carl, Lodding Alex), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 12, 924—926 (нем.)

Исследовалось разделение изотопов K^{41} и K^{39} методом электромиграции ионов K^+ в расплавленном металлич. K в стеклянном капилляре (длина 400 *мм*, внутренний диам. 0,60 *мм*) при 140°. В течение 355 час. через расплав пропускался постоянный ток ($i = 2900$ *а/см*^{2}). Содержание K^{41} равно (в %): в природной смеси изотопов $6,695 \pm 0,01$; после обогащения: у катода $7,025 \pm 0,01$, у анода $6,30 \pm 0,01$; коэфф разделения между катодом и анодом 1,12, массовый эффект $\geqslant 9 \cdot 10^{-6}$. Результаты опыта хорошо совпадают с литературными данными по разделению изотопов Hg (РЖХим. 1954, 33864). В. Л.

57456. К разделению изотопов методом обмена при помощи химической реакции. Штуке (Zum chemischen Austauschverfahren. Stuke Bernward), Z. Elektrochem. 1953, **57**, № 8, 655—659 (нем.)

Теоретический анализ зависимости эффективности работы обменной колонны от величин, определяющих обменное равновесие. На примере р-ции $HC^{12}N$(газ) + $C^{13}N^- \rightleftarrows HC^{13}N$(газ) + $C^{12}N^-$ показано, что увеличение конц-ии соли увеличивает общий коэфф. разделения в колонне. Рассмотрено влияние давления газа и т-ры. В. Л.

57457. Количественное определение Ac^{227}, Th^{227} и Ra^{223} в смесях без химического или физического разделения. Антони, Кемпбелл, Хаджи, Мид (Quantitative estimation of Ac^{227}, Th^{227}, and Ra^{223} in mixtures without chemical or physical separation. Anthony D. S., Campbell J. E., Hagee G. R., Mead W. L.), Radiation Res., 1954, **1**, № 1—6, 488 (англ.)

57458. Метод сожжения летучих органических веществ для изотопного анализа углерода. Берчи, Тюркауф (Verbrennungsmethode für flüchtige organische Verbindungen zur Isotopenanalyse des Kohlenstoffs. Baertschi P., Thürkauf M.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 79—81 (нем.)

Органическое в-во вводится в колбу, содержащую р-р $Ba(OH)_2$, и сжигается в атмосфере O_2 с помощью электрич. дуги, поддерживаемой в течение 1 часа между Pt-электродом и р-ром. Р-р подогревается до 50—60°. При сожжении галогенопроизводных добавляется немного H_2O_2 для восстановления окислов галогенов. Сожжение идет тем быстрее, чем больше упругость пара органич. в-ва. После охлаждения избыток $Ba(OH)_2$ нейтрализуют 0,2 н. HCl; затем $BaCO_3$ фильтруют, промывают и сушат. C^{14} определяют по активности $BaCO_3$. Для масс-спектрометрического анализа используют CO_2, которая выделяется из $BaCO_3$ при действии безводн. H_3PO_4. При определении отношения $C^{13} : C^{12}$ в CCl_4 этим методом ошибка не превышала ошибок масс-спектрометра (0,02%). В. Л.

57459. Определение радиоактивности в растворе. Като, Такэтани, Есикава (溶液中の放射能強度の測定方法. 加藤正夫, 武谷清昭, 吉川節子), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 9, 438—440 (япон.; рез. англ.)

Использован радиоактивный изотоп P^{32} для определения малых конц-ий фосфорной к-ты. При эффективности измерения β-излучения $5 \cdot 10^{-3}$ легко определялись конц-ии до 10^{-7} *мг/см*^{3}. В. Л.

57460. Источники рентгеновских лучей низкой энергии, возбуждаемых бета-лучами. Рейффел (Beta-ray excited lowenergy X-ray sources. Reiffel L.), Nucleonics, 1955, **13**, № 3, 22—24 (англ.)

Предложен метод получения источников мягких рентгеновских лучей (РЛ), основанный на использовании тормозного и характеристического рентгеновского излучений, возникающих при взаимодействии β-лучей с в-вом мишени. Выход тормозного излучения составляет для β-лучей с энергиями порядка 1,7 *Мэв* около 10%. Описаны различные конструкции источников. Приведены спектры РЛ, излучаемых источником с Sr^{90} — Y^{90}. Отмечается, что можно получать моноэнергетические РЛ разных энергий, направляя тормозное излучение, генерируемое β-излучением в одной мишени, на вторую мишень (природа которой определяет энергию вторичных РЛ). Рассмотрены области применения описанных источников РЛ. В. Л.

57461. Промышленное использование тормозного излучения. Левек, Мартинелли (Utilisation industrielle du rayonnement de freinage. Lévêque P., Martinelli P.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 8—9, 729—730 (франц.)

Источник чистого β-излучения в сочетании с экранами различной природы дает мягкое рентгеновское излучение, пригодное для промышленного применения (гамма-радиография, измерение толщин, анализ). В дополнение к опубликованным ранее данным (см. пред. реф.) установлено следующее. Для источника $Sr^{90} + Y^{90}$ с экранами 1 *г/см*^{2} выход рентгеновского излучения составляет 4,1% с Al и 8,1% с Pb (по отношению к β-излучению Y^{90}). Максимум спектра тормозного излучения для этого источника 60 *кэв* (для Al) и 180 *кэв* (для Pb); для источника P^{32} максимум 45 *кэв* (для Al) и 160 *кэв* (для Pb). Измерены толщины Au-покрытий на латуни путем облучения образца канализованным пучком β-лучей (телесный угол $0,004 \times 4\pi$ *стерадиан*). С помощью одноканального анализатора выделялось характеристич. рентгеновское излучение Au серии *K*, которое регистрировалось сцинтилляционным счетчиком. Снята калибровочная кривая для толщин от 0 до 70 μ. Точность метода ~3%. В. Л.

57462. Применение Tu^{170} для промышленной радиографии. Лиден, Старфельт, Хамшоу (Thulium 170 for industrial radiography. Lidén Kurt, Starfelt Nils, Halmshaw R.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 7, 262 (англ.)

В связи с ранее опубликованной работой (РЖМет, 1956, 2756) обсуждается вопрос о γ-спектре изотопа Tu^{170}, применяемого в промышленной радиографии. В. Л.

57463 К. Исследование реакций обмена и эффекта Сциларда — Чалмерса в твердых соединениях. Имоберштег (Untersuchungen über Austausch-reaktionen und Szilard — Chalmers-Effeckt in Festkörperverbindungen. Gekürzte Fassg.—Diss. Imobersteg Ulrich. Großhöchstetten, Jakob, 1954, 8S.) (нем.)

См также: Радиоактивн. св-ва 57158, 57160, 57162, 57164—57167, 57172, 57189, 57262—57264. Введение в молекулу 57893, 57909, 57910, 58116, 58117, 58122, 58135, 58208. Изотопные эффекты 57185, 57186, 57191, 57243, 57292, 57548, 57568. Изотопный обмен 57474, 57550, 57572, 57884. Измерение активности 58520, 58521, 58526—58528, 58543, 58565—58568. Применение: в исслед. кинетики и механизма р-ции 57499, 57504, 57506, 57512, 57516, 57517, 57522, 57582, 57595, 57596; в физ. процессах 57424, 57451, 57590, 57612, 57613,

57694, 57698, 57704, 57706, 57746, 58794; в биохимии 16978Бх, 16979Бх, 17066Бх, 17178Бх, 17183Бх, 17192Бх, 17194—17196Бх, 17201Бх, 17211Бх, 17215Бх, 17253Бх, 17255Бх, 17267Бх, 17272Бх, 17351Бх, 17379Бх, 17408 Бх, 17459Бх, 17464Бх, 17470Бх, 17472Бх, 17474—17476Бх, 17481Бх, 17482Бх, 17486Бх, 17488—17490Бх, 17496Бх, 17497Бх, 17514Бх, 17515Бх, 17524Бх, 17525Бх, 17529Бх, 17534Бх, 17535Бх, 17541Бх, 17544Бх, 17555Бх, 17568Бх, 17573Бх, 17582Бх, 17586Бх, 17588Бх, 17599Бх, 17604Бх, 17606—17608Бх, 17610Бх, 17682Бх, 17687Бх, 17688Бх, 17781Бх, 17787Бх, 17792Бх; в пром-сти 58735, 59060, 59120, 59155, 59572, 60194, 60196, 60380, 60381, 60512, 60544; в аналитич. химии 58364, 58374, 58417, 58433. Изотопы в геохимии 57813—57817, 57819, 57820, 57867. Др. вопр. 57171, 57384, 57594, 57597, 57696, 57791, 58290, 58309

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

57464. **Теория информации и необратимая термодинамика.** **Х о р п** (通信理論と非可逆熱力學.堀淳一), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 74, 38—59 (япон.)

Рассмотрена связь между математич. и физ. понятием энтропии (как меры дезинформации). Обращено внимание на особые свойства информации при учете тепловых помех. Л. Л.

57465. **Статистическая механика необратимых процессов. (II). Термодинамика необратимых процессов.** **М о р и** (非可逆過程の統計力學 II.非可逆過程の熱力學.森肇), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 65, 40—57 (япон.)

В рамках статистич. механики рассмотрен метод термодинамич. потоков и сил Онзагера. Обращено внимание на проблему локального увеличения энтропии при необратимых процессах. Часть I см. РЖХим, 1956, 28428 Л. Л.

57466. **Распределение температуры вдоль тонкого стержня, нагретого электрическим током в вакууме. I. Теория. II. Теория (продолжение) III. Эксперимент. IV. Подтверждение некоторых полезных эмпирических формул.** **Д ж а й н, К р и ш н а н** (The distribution of temperature along a thin rod electrically heated in vacuo I. Theoretical. II. Theoretical (continued). III. Experimental. IV. Many useful empirical formulae verified. J a i n S. C., K r i s h n a n K. S.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A222**, № 1149, 167—180; **A225**, № 1160, 1—32 (англ.)

57467. **Методы квантовой статистики. II. Сжатый ферми-газ. III. Вычисление вириальных коэффициентов. IV. Общие положения (продолжение).** **И т и м у р а** (量子統計に於ける一方法. II. 縮退した Fermi 氣體. III. virial 展開. IV. 一般論（續）.市村浩), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 64, 177—182; № 65, 131—141; 1954, № 77, 21—30 (япон.)

II. На основе предыдущей работы вычисляется термодинамич. потенциал электронного газа в решетке, в предположении обрезанного кулоновского взаимодействия электронов. Показано, что учет взаимодействия приводит лишь к некоторому изменению параметра, введенного в части I (РЖХим, 1955, 25750). Результаты согласуются с данными (Wohlfarth E. P.. Philos. Mag., 1950, **111**, 534) о зависимости теплоемкости от т-ры.

III. Теория, изложенная в предыдущих частях работы, применена к расчету вириального разложения. Результаты аналогичны полученным Грином, но вывод, по мнению автора, более простой и строгий.

IV. Видоизменены ф-лы, полученные в предыдущих частях работы, и уточнены некоторые формулировки. Л. Л.

57468. **Метод оценки некоторых сумм, появляющихся при вычислении физических свойств кристаллических решеток. II.** **Б е н с о н, Ш р е й б е р** (A method for the evaluation of some lattice sums occurring in calculations of physical properties of crystals. II. B e n s o n G. C., S c h r e i b e r H. P.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 9, 529—533 (англ.)

Развитый в предыдущем сообщении (РЖХим, 1955, 28440) метод применен к оценке суммы вида $T_n(r, s) = \Sigma_{k,\, l=1}^{\infty} \Sigma_{m=-\infty}^{\infty} k^r l^s (k^2 + l^2 + m^2)^{-n}$, где r и s — целые числа > 0; такие суммы возникают при расчете упругих свойств ($r = 2$, $s = 0$; $r = 2$, $s = 2$; $r = 4$, $s = 0$) и краевых энергий ($r = 1$, $s = 1$) кристаллов. Показано, что этот метод приводит к табулированным функциям, если r или s (или оба) четны; если же r и s оба нечетны, то предложенный метод неприменим. В частных случаях $r = 1$, $s = 1$ и $r = 1$, $s = 3T_n(r, s)$ приводится к двойной сумме $G_t(\infty) = \Sigma_{k,\, l=1}^{\infty} kl\,(k^2 + l^2)^{-t/2}$; эта функция табулирована авторами (с 8 значащими цифрами) для целых t от 5 до 30. В. У.

57469. **Самопроизвольное превращение макрокристаллической фазы в микрокристаллическую при низких температурах. Теплоемкость $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.** **К о к с, Х о р н у н г, Г и о к** (The spontaneous transformation from macrocrystalline to microcrystalline phases at low temperatures. The heat capacity of $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. C o x W. P., H o r n u n g E. W., G i a u q u e W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 3935—3938 (англ.)

В калориметре, подобном описанному (Giauque W. F., Archibald R. C., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 561), измерена теплоемкость $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (I) в интервале 14.55—325° К. При т-ре ~120° К и в интервале 235—265° К (с максимумом ~246° К) наблюдается аномальное повышение теплоемкости. Эти явления сопровождаются образованием участков микрокристаллич. фазы, что подтверждается измерением поверхности кристаллов по адсорбции газообразного азота. Изоморфные с I кристаллы $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ (II) ведут себя аналогично (Barieau R. E., Giauque W. F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5676). Ниже 21,5° С II становится неустойчивым, разлагаясь по р-ции $6ZnSO_4 \cdot 6H_2O = 5ZnSO_4 \cdot 7H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$ (J. C. Copeland, O. A. Short, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 3285). I ведет себя аналогично, превращаясь в другие гидраты, причем процесс в твердой фазе протекает с большим трудом. и могут образовываться лишь участки микрокристаллич. фазы. Теплота р-ции $MgSO_4 \cdot 7H_2O = [(A-7)/(A-6)]\, MgSO_4 \cdot 6H_2O + [1/(A-6)]\, MgSO_4 \cdot AH_2O$ ($A = 15$, 595) найдена равной 4789 *кал/моль* при 48,15° С. Для I вычислены и табулированы значения C_p, $S(H^0 - H_0^0)/T$ и $(F^0 - H_0^0)/T$ в пределах 15—320° К. Стандартная энтропия I, рассчитанная с учетом экстраполяции по Дебаю для т-р ниже 15° К, равна 83,20 энтр. ед. О. К.

57470. **Атомная теплоемкость натрия.** **П а р к и н с о н, К у о р р и н г т о н** (The atomic heat of sodium. P a r k i n s o n D. H., Q u a r r i n g t o n J. E.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 8, 762—763 (англ.)

С целью уточнения данных по теплоемкости натрия в гелиевой области измерена C_p при 1,4—20° К. В исследованном интервале кривая C_p плавная, без аномального пика, обнаруженного ранее (Pickard G L., Simon F. E., Proc. Roy. Soc., 1948, 61, 1), что согласуется с выводами из модели квазисвободных электронов в атомах щел. металлов (MacDonald D. K C., Mendelssohn. K., Proc. Roy. Soc., 1950, **A202**, 523). По графику в координатах $(C_p/T) - T^2$ для электронного вклада найдено 0,00043 T *кал/г-атом град* (точность

до 10%, обусловлена разбросом точек в линейной области), что в 1,6 раза больше теоретич. значения для свободных электронов. Л. Р.

57471. Теплоемкости и энтропии три- и тетрагидратов серной кислоты. Хорнунг, Гиок (The heat capacities and entropies of sulfuric acid tri- and tetrahydrates. Hornung E. W., Giauque W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 2983—2987 (англ.)

В ранее описанном калориметре (Giauque W. F., Egan C. J., J. Chem. Phys., 1937, 5, 45) измерена теплоемкость $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (I) и $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (II) в интервале 15—300° K. Т. пл. I 236,77° и II 244,89° K. При перитектич. т-ре 236,72° K I находится в равновесии с II и р-ром. Теплоты плавления (*кал/моль*): I 5736 и II 7322; энтропии при 298,16° K (энтр. ед.): I 82,55 и II 99,07. Ранее определенная теплота плавления I 5786 (Kunzler J. E., Giauque W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 707) преувеличена вследствие наложения теплового эффекта перитектики. Значения $S_{2\ 8,16}$ проконтролированы со значениями $\Delta S = (\Delta H - \Delta F)/T$ для р-ций $H_2SO_4 \cdot 2H_2O + H_2O = H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (1) и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O(ж) = H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (2). Величины ΔH и ΔF заимствованы из предыдущих работ (РЖХим, 1956, 38975; Kunzler J. E., Giauque W. F., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3472). Для (1) $\Delta S_{2\ 8,16} = -0,23$, при применении 3-го закона термодинамики —0,20; для (2) $\Delta S_{298,16} = -0,41$, по 3-му закону —0,39. Хорошее совпадение этих данных указывает на отсутствие в I и II неупорядоченности при низких т-рах, которая может быть вызвана водородной связью или другими причинами. Л. Р.

57472. Исследование продукта автоокисления бензойного альдегида; исправленная интерпретация термохимических данных; результаты новых опытов. Брине, Шатоне (Recherches sur l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque; interprétation rectifiée des données thermochimiques; résultats de nouveaux essais. Briner Émile, Chastonay Philippe de), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 11, 664—667 (франц.)

В предыдущих работах (РЖХим, 1955, 54663; 1956, 22321, 25165), посвященных этому вопросу, авторы высказывали предположение об образовании промежуточного соединения в процессе окисления бензойного альдегида. В настоящем сообщении этот процесс ограничивается двумя последовательными р-циями: $C_6H_5CHO + O_2 = C_6H_5CO_3H$ (1) и $C_6H_5CO_3H + C_6H_5CHO = 2C_6H_5CO_2H$ (2). Исходя из теплоты р-ции (2) и теплот образования альдегида и бензойной к-ты, была определена теплота образования пербензойной к-ты равная 88,6 *ккал*. Найденные из опыта и вычисленные величины теплот р-ции сильно отличаются для процессов с ускоренным окислением, напр. при применении озона. И. Р.

57473. Влияние проницаемости мембран на измеряемые величины осмотических давлений. Барр (Influence of permeable membranes on the measured values of osmotic pressures. Barr T. A.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 7, 436—439 (англ.)

Обсуждается различие в величинах истинного осмотич. давления p_0 и значения p_1, получаемого экспериментально, при условии, что мембрана частично проницаема для р-рителя. Используется термодинамич. модель «отрицательного осмометра» (Glasstone S., Textbook of Physical Chemistry, N. Y., 1946, 660), в котором истинно полупроницаемой мембраной служит поверхность раздела жидкость — газ для р-ра, содержащего нелетучий компонент в летучем р-рителе. Показано, что всегда $p_0 > p_1$. Введено понятие мембранного фактора B, учитывающего неравновесное состояние процесса, и дана связь B с коэфф. диффузии. Н. П.

57474. О закономерностях равновесного распределения дейтерия при реакциях изотопного обмена водорода. Варшавский Я. М., Вайсберг С. Э., Докл. АН СССР, 1955, **100**, 97—100

Показано, что коэфф. распределения дейтерия a при р-циях изотопного обмена водорода может быть выражен в виде отношения двух величин (β-факторов), каждая из которых относится к определенному в-ву и не зависит от того, с каким в-вом оно вступает в обменную р-цию. Получено выражение для β-фактора: $\beta = a \exp (b/T)$. Величину a в узком интервале т-р принимают постоянной, зависящей от всех основных колебательных частот ω полностью дейтерированных (ω_n) и не содержащих дейтерия (ω_0) молекул данного компонента. $b = (hc/2k) \cdot 1/n[(\Sigma\omega_n) + z_n - (\Sigma\omega_0) - z_0] = \text{const}$. Величины z представляют суммарные поправки на ангармоничность. Вычислены a и b при 20, 50 и 75°, а также β ряда водородсодержащих в-в. Между величинами β двухатомных гидридов и положением в таблице Менделеева связанного с водородом элемента наблюдается периодич. зависимость. Наименьшее значение β внутри данного периода наблюдается в случае гидрида щел. металла ($\beta_{(LiH),20°} = 1,7$; $\beta_{(CsH),20°} = 1,4$), а наибольшее для галоидоводорода ($\beta_{(HF),20°} = 9,7$; $\beta_{(HJ),20°} = 3,4$). При переходе от легких элементов к тяжелым (в данной группе) β двухатомных гидридов возрастают. Значение β многоатомного гидрида поливалентного элемента с насыщенными валентностями близко к значению β соответствующего галоидоводорода. Максимально возможное значение a (~8 при 20°) должно наблюдаться при обмене водорода на дейтерий между гидридом тяжелого щел. металла и одним из соединений неметалла первого периода с водородом (R_3CH, R_2NH, ROH, HF). Указанная закономерность применима также к распределению трития и к изотопам других одновалентных элементов. Я. В.

57475. Об одной ошибке при экспериментальном изучении некоторых химических равновесий с образованием твердых растворов. Бальдан (Sur une cause d'erreur dans l'étude expérimentale de certains équilibres chimiques faisant intervenir une solution solide. Balesdent Daniel), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 14, 1534—1536 (франц.)

Рассматривая изученную им ранее (РЖХим, 1956, 35280) р-цию $Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$, автор указывает, что нельзя точно вычислить активность из данных по составу газа, находящегося в равновесии с твердым р-ром, так как никогда не удается достичь полной гомогенности последнего. Н. Л.

57476. Химические эффекты давления. Часть I. Бьюкенен, Хейман (The chemical effects of pressure. Part I. Buchanan J., Hamann S. D.), Trans. Faraday Soc., 1953, 49, part **12**, № 372, 1425—1433 (англ.)

Измерены константы скорости р-ций (первого порядка) сольволиза *трет*-бутилхлорида и бензотрихлорида при давл. между 1 и 3000 *атм*. Влияние давления на скорости ионных р-ций в жидкой фазе может быть объяснено с помощью представлений о сольватационных силах. Теория Стерна и Эйринга (Glasstone, Laidler, Eyring. The theory of rate processes. N. Y., 1941, p. 47) описывает влияние давления неудовлетворительно. Измерены константы основности аммиака и метиламина при 1, 1000, 2000 и 3000 *атм*. Значения констант подтверждают предположение, что увеличение взаимодействия растворитель — ион ответственно за изменение основности с давлением. Влияние давления на свободную энергию сольватации может быть количественно рассчитано по ф-ле Борна. В. С.

57477. Аномальная теплота испарения гептана (термодинамические исследования). Мак-Куэрг (Contributions to thermodynamics: the anomalous heat of vaporization of heptane. McQuirg J.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 7, 347—348 (англ.)

Используя литературные данные о давлении паров и т. кип. углеводородов (Willingham C. B. и др., J. Research Natl. Bur. Standards, 1945, 35, 219), автор нашел, что для т-р $>92°$ теплота испарения n-C_6H_{14} растет с увеличением т-ры. Н. А.

57478. Замечания к статье Мак-Куэрга «Аномальная теплота испарения гептана (термодинамические исследования).» Уэринг (Contributions to thermodynamics: The anomalous heat of vaporization of heptane», McQuirg J. Waring Worden), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 7, 377 (англ.)

Автор считает неверным применение использованного метода к рассматриваемому случаю (см. пред. реф.). Н. А.

57479. К расчету кривой упругости насыщенного пара. Казавчинский Я., Катхе О., Холодильн. техника, 1955, № 2, 53—58

Ур-ние Клапейрона — Клаузиуса пишется в виде $dP/P = k(dT/T^2)$, где $k = r/[AP(v'' - v')/T]$. Расчетом для 10 в-в показано, что k слабо зависит от т-ры; если в первом приближении принять $k = \mathrm{const}$, то получится $\ln P = B + C/T$. Обсуждаются более точные зависимости: $k = k_1 + bT$, $k = k_2 + b_2T + c_2T^2$, $k = aT/(T + c_3)^2$; они приводят к ур-ниям, лучше описывающим температурный ход P, но зато требуют большего кол-ва опытных данных для правильного выбора постоянных. Рассмотрены различные сравнительные методы расчета кривой давления пара, дающие зависимость между P (или T) насыщ. пара исследуемого в-ва и P (или T) насыщ. пара вещества-эталона. Для проверки точности этих методов определены P насыщ. пара для 16 различных в-в (в качестве эталона взята вода). Показано, что наилучшие результаты (особенно при не очень низких т-рах) дает метод И. С. Бадылькеса («Холодильн. техника», 1948, № 3; 1949, № 1), в котором $\ln P = \alpha_н \cdot \ln P^*$, $\alpha_н = kT_s^*/k^*T_s = \mathrm{const}$, где k — введено выше, T_s-нормальная т-ра, звездочка относится к веществу-эталону. В. У.

57480. Измерение равновесия между твердой и газообразной фазами смесей H_2-N_2, H_2-CO и H_2-N_2-CO. Докупил, Ван-Суст, Свенкер (Mesures sur l'équilibre entre les phases solide et gazeuse pour les mélanges H_2-N_2, H_2-CO et H_2-N_2-CO. Dokoupil Z., Van Soest G., Swenker M. D. P.), Bull. Inst. internat. froid, 1955, annexe, № 2, 61—73 (франц.; рез. англ.)

Для систем H_2-N_2 и H_2-CO вдоль кривой равновесия твердая фаза — газ приводятся (графически) эксперим. данные о парц. давлении, конц-ии N_2 (соответственно CO) как функций т-ры в интервале от ~ 30 до $\sim 70°$ K, а также о конц-ии N_2 (соответственно CO) как функции общего давления. Имеется удовлетворительное согласие с теорией, исходящей из ур-ния состояния Битти — Бриджмена. Полученные результаты позволяют указать наилучшие условия очистки водорода от примесей N_2 и CO. Даются фазовые диаграммы для тройной системы H_2— N_2 — CO при 45 и 50° K и давл. 5, 10 и 15 *атм*. В. У.

57481. Волюметрическое и фазовое поведение в системах азот — углеводороды. Система азот—*н*-гептан. Эйкерс, Кен, Килгор (Volumetric and phase behavior of nitrogen-hydrocarbon systems. Nitrogen-*n*-heptane system. Akers W. W. Kehn D. M., Kilgore C. H.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2536—2539 (англ.)

Для системы азот-*н*-гептан исследовано равновесие жидкость — пар. Определен состав равновесных фаз и измерены их плотности при 32, 80, 127 и 182° и давлениях до 680 *атм*; эксперим. данные представлены в виде таблиц и диаграмм. С. Б.

57482. Волюметрическое и фазовое поведение в системах азот — углеводороды. Система азот — бутан. Эйкерс, Аттуэл, Робинсон (Volumetric and phase behavior of nitrogen — hydrocarbon systems. Nitrogen — butane system. Akers W. W., Attwell L. L., Robinson J. A.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2539—2540 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар в системе азот — бутан при т-рах 38, 93, 127 и 149°. Состав равновесных фаз определялся из измерения плотности; эксперим. данные представлены в таблице и в виде диаграмм. С. Б.

57483. Фазовые равновесия при низких температурах. Система метан — пропан. Эйкерс, Бернс, Фэрчайлд (Low-temperature phase equilibria. Methane — propane system. Akers W. W., Burns J. F., Fairchild W. R.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2531—2534 (англ.)

Измерено фазовое равновесие системы метан—пропан в интервале от 0° до —115°. Описаны аппаратура и методика анализа равновесных фаз по методу теплопроводности. Для указанных т-р вычислены константы равновесия ($K = y/x$; y — мольная доля в паре, x — мольная доля в жидкости) метана и пропана при разных давлениях. Полученные эксперим. данные представлены в виде сводной таблицы и графиков. С. Б.

57484. Фазовые равновесия при низких температурах. Система двуокись углерода — пропан. Эйкерс, Келли и Липскомб (Low-temperature phase equilibria. Carbon dioxide — propane system. Akers W. W., Kelley R. E., Lipscomb T. G.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2535—2536 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар системы двуокись углерода — пропан при т-рах 0°, —20 и —40°. Полученные эксперим. данные представлены графически: изотермами давление — состав 2) изобарами т-ра — состав, 3) изотермами равновесное соотношение y/x — состав. С. Б.

57485. Коэффициенты активности компонентов в системах вода — уксусная кислота, вода — пропионовая кислота и вода — *н*-масляная кислота при 25°С. Хансен, Миллер, Кристиан (Activity coefficients of components in the systems water — acetic acid, water — propionic acid and water — *n*-butyric acid at 25°. Hansen Robert S., Miller Frederick A., Christian Sherril D.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 5, 391—395 (англ.)

Из измерений парц. давлений определены коэфф. активности (γ) компонентов в системах вода — уксусная к-та, вода — пропионовая к-та и вода — *н*-масляная к-та при 25°. Метод измерений описан ранее (РЖХим, 1956, 32091). Зависимость γ от конц-ии согласована с ур-нием Гиббса — Дюгема. Вычислено предельное значение инкремента свободной энергии при бесконечном разбавлении для группы $-CH_2$. С. Б.

57486. О давлении пара метилхлорсиланов и их смесей. Лендьел, Гарзо (Metilklórszilánok és ezek elegyének tenziója. Lengyel Bela, Garzó Tamásné), Magyar kém. folyoirat, 1955, **61**, № 9, 274—276 (венг.; рез. нем.)

Измерено давление пара смесей $(CH_3)_2SiCl_2$-CH_3SiCl_3 при 66,1° в зависимости от конц-ии. Найдено, что для этих смесей применим закон Рауля. Измерены также давления пара чистых компонентов как функции

т-ры, и из полученных данных вычислены константы ур-ния Антуана $\lg p = -A/(t + C) + B$: $A = 1188$, $B = 6{,}8844$, $C = 226{,}7$ для $(CH_3)_2SiCl_2$ и $A = 1157$, $B = 6{,}822$, $C = 227{,}4$ для CH_3SiCl_3. В. У.

57487. **Исследование полиморфизма монохлоруксусной кислоты.** **Катаева Л. М., Смуткина З. С.,** Ж. физ. химии, 1955, **29,** № 3, 428—434

Описан метод получения α-, β- и γ-модификаций монохлоруксусной к-ты (I). Методом наибольшего давления в пузырьках измерено поверхностное натяжение расплавов α- и β-модификаций I в интервале 40—90° и их р-ров в ацетоне при конц-иях от 0 до 3,2 моля на 1 *л* и т-рах 13 и 20°. Не обнаружено никакого различия в поверхностном натяжении расплавов и р-ров обеих модификаций. Авторы подвергают сомнению данные С. С. Уразовского и И. А. Щербакова (Ж. физ. химии, 1948, **22,** 417), установивших две различные кривые для поверхностного натяжения α- и β-модификаций I. Н. Л.

57488. **Влияние ультразвука на кристаллизацию переохлажденных жидкостей и формирование структуры первичной кристаллизации.** **Данилов В. И., Чеджменов Г. Х.,** Пробл. металловед. и физ. металлов, сб. 4, 1955, 34—49

Исследовалось воздействие ультразвука (УЗ) на затвердевание переохлажденного жидкого салола, находящегося в контакте с твердой фазой, и переохлажденного салола, не содержащего кристаллов. Получены прямые эксперим. доказательства того, что диспергирование УЗ растущих кристаллов и перемещение дисперсных частичек в поле УЗ может вызвать самые различные ускорения кристаллизации в зависимости от мощности УЗ и вязкости переохлажденного салола. При облучении УЗ наблюдалось изменение скорости образования центров кристаллизации в переохлажденной жидкости. Облучение УЗ сплавов вызывало сильное измельчение первичного зерна. Показано, что в однородном поле УЗ интенсивность «выталкивания» растет с увеличением мощности УЗ, при этом никакого порога мощности, после которого выталкивание частиц сменяется их перемешиванием, не наблюдалось. Явление выталкивания, таким образом, в принципе может быть использовано для освобождения металла из неметаллич. включений. В. Ц.

57489. **Идеальные эвтектические системы.** **Малесинский В.** (Ideal eutectic systems. Malesinski W.) Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3, **3,** № 1, 51—54 (англ.); Бюл. Польск. АН, 1955, отд. 3, **3,** № 1, 51—54 (русс.)

Указано, что для данной серии химически сходных соединений растворимость в двойных и многокомпонентных системах без твердых р-ров выражается универсальной функцией $T'_i = f(x_i/m_i)$, где T'_i — т-ра равновесия компонента *i* с жидкой фазой, *x* — конц-ия компонента *i*, m_i — эвтектич. параметр компонента *i*, который определяют из ур-ния $m_i = 1/f^{-1}(T)$, где f^{-1} — обратная функция по отношению к *f*, а T_i — т-ра кристаллизации чистого компонента *i*. Предложено объединить в группы сходные хим. соединения, образующие с данным компонентом простые эвтектич. системы; для таких систем кривая растворимости этого компонента одна и та же. Представлен тип простой многокомпонентной системы. В. А.

57490. **Общие свойства идеальных эвтектических систем. II.** **Малесинский** (General properties of ideal eutectic systems. II. Malesinski W.). Bull. Acad. Polon. Sci., cl. 3, 1955, **3,** № 5, 267—270 (англ.); Бюл. Польск. АН, 1955, Отд. 3, **3,** № 5, 263—266 (русс.)

Пользуясь только ур-нием для растворимотис, введенным в сообщении I (см. пред. реф.) в качестве определения идеальной эвтектич. системы, автор выводит без добавочных предположений очень простые ур-ния, связывающие составы и т-ры, отвечающие *k*-компонентной эвтектике. Состав эвтектич. *k*-компонентной смеси дается ур-нием: $x_i^E = m_i/\Sigma_{i=1}^k m_i$ $(i = 1, 2 \ldots, k)$. Доказывается, что в рассмотренном случае соотношение растворимостей (при той же т-ре) двух различных компонентов постоянно и не зависит от т-ры. J. Stecki.

57491. **Трехкомпонентные идеальные эвтектические системы. III.** **Малесинский** (Ternary ideal eutectic system. III. Malesinski W.), Bull. Acad. Polon. Sci., cl. 3, 1955, **3,** № 5, 271—275 (англ.); Бюл. Польск. АН, 1955, Отд. 3, **3,** № 5, 267—271 (русс.)

Свентославский (Metody rozdzielania i oczyszczania substancji, Warszawa, 1950, 49) назвал идеальными такие простые эвтектич. системы, в которых отношение состава каждой пары компонентов в 3-компонентной эвтектич. смеси (ЭС) такое же, как в соответствующей 2-компонентной ЭС. Доказано, что это свойство имеют также идеальные эвтектич. системы, рассматриваемые автором, т. е. удовлетворяющие прежде указанной (сообщения I и II РЖХим, 1956, 57489, 57490) зависимости $T'_i = f(x_i/m_i)$. Экспериментально проверено ур-ние состава многокомпонентной эвтектики на примере 20 3-компонентных эвтектик, образованных из подобных в-в, причем составы 3-компонентных и 2-компонентных ЭС рассчитаны на основании эвтектич. параметров m_i. Расходимость между вычисленными и опытными значениями не превышает 1 мол.% в случае 6 систем, 3 мол.% в случае 9 систем. Только для 5 остальных систем отклонения были больше 3%. J. Stecki.

57492. **Новейшие исследования равновесия в системе жидкость — жидкость.** **Камия** (最近の液々系の平衡に關する研究について. 神谷佳男), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19,** № 8, 428—432 (япон.)

Обзор. Библ. 78 назв. О. Г.

57493. **Равновесия распределения в разбавленных растворах. I. Зависимость коэффициентов распределения от количественного состава фаз.** **Кемуля, Буховский** (Równowagi podziału w roztworach rozcieńczonych. I. Zależność współczynników podziału od ilościowego składu faz. Kemula Wiktor, Buchowski Henryk), Roczn. chem., 1955, **29,** № 2—3, 718—729 (польск.; рез. англ., русс.)

Термодинамическим расчетом показано, что для разб. р-ров коэфф. распределения (*K*) в-ва между двумя фазами, одна из которых является смесью (С) двух р-рителей (*a*, *b*), а другая — р-рителем (Р), не смешивающимся с *a* и *b*, зависит от коэфф. распределения (K_a, K_b) в-ва между Р и каждым из р-рителей *a* и *b* и от состава С, выраженного в объемных долях (u_a, u_b): $K = K_a^{u_a} K_b^{u_b}$. Установлена зависимость $\lg K = u_a \times \lg(K_a/K_b) + \lg K_b$ При одновременном распределении двух в-в $\beta = K_2/K_1 = (K_{a_2}/K_{a_1})^{u_a}(K_{b_2}/K_{b_1})^{u_b} = \beta_a^{u_a}\beta_b^{u_b}$. Определены экспериментально с применением полярографич. метода анализа *K* *o*-нитрохлорбензола (I), *n*-нитрохлорбензола (II), 2,4-динитрохлорбензола при т-ре 18±1° в системах: 0,2 *M* водно-метанольный р-р KJ — *н*-гептан, 0,2 *M* водно-метанольный р-р KJ — изооктан, в зависимости от объемной доли метанола (u_a) в водн. р-ре. Показана неправильность литературных данных (Engel L. и др., J. Biol. Chem., 1951, **191,** 621) о прямолинейной зависимости $\lg K$ от состава, выраженного в молярных долях. Установлено, что при одновременном

распределении I и II в изученных системах β практически не зависит от u_a. С. В.

57494. **Об аморфном состоянии бинарной системы никель — сера. Савада, Цуцуми, Сираива, Обаси** (On the amorphous state of the binary system of nickel — sulfur. Sawada Masao, Tsutsumi Kenjiro, Shiraiwa Toshio, Obashi Masayoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 6, 459—463 (англ.)

Исследована электропроводность и кристаллич. структура образцов, полученных путем одновременного электроосаждения никеля и серы из р-ра $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, содержащего некоторые добавки. Содержание серы составляло 0, 9, 13, 17 и 25 вес.%. Для образцов с 0 и 25 вес.% серы получаются четкие рентгенограммы, соответствующие металлическому никелю и соединению Ni_3S_2. В промежуточных случаях обнаруживается либо полностью, либо частично аморфное состояние, вероятно соответствующее агрегатам из крайне малых кристаллов. Кристаллизация с образованием двух ясно выраженных фаз (металл и сульфид) происходит при 180°. Электросопротивление падает с т-рой вначале медленно, затем около 180° быстро и становится равным сопротивлению металла при соответствующих т-рах. Это изменение носит необратимый характер. Н. Ш.

57495. **Окислы празеодима. II. Рентгеновский и дифференциальный термический анализ. Гат, Холден, Бензигер, Айринг** (Praseodymium oxides. II. X-ray and differential thermal analyses. Guth E. Daniel, Holden J. R., Baenziger N. C., Eyring Le-Roy), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 20, 5239—5242 (англ.)

Методом порошка проведено рентгенографич. исследование окислов в ряду Pr_2O_3 — Pr_6O_{11} при комнатной и высокой т-рах. С помощью дифференциального термич. анализа, проводившегося в атмосфере азотокислородной смеси при различных парц. давлениях кислорода, выявлены фазовые превращения этих окислов. Установлено, что при восстановлении Pr_6O_{11} до Pr_2O_3 получаются устойчивые в определенных условиях окислы, имеющие гранецентрированную, ромбоэдрич., объемноцентрированную и гексагональную решетки, стабильные для ряда соединений. Определены константы этих решеток и т-ры изменения структур. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 28728. И. Р.

57496. **Исследование взаимодействия хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов в расплавах. II. Тройная система хлорид натрия — хлорид цезия хлорид кальция. Плющев В. Е., Шахно И. В., Пожиткова С. А.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1072—1075

Визуально-политермическим методом изучена система NaCl — CsCl — $CaCl_2$. Отмечено существование четырех областей первичной кристаллизации NaCl, CsCl, $CaCl_2$ и $CsCaCl_3$. Приведены состав и т-ра плавления эвтектик. Часть I см. РЖХим, 1956, 31942. В. Т.

57497. **Комплексообразование и обменное разложение во взаимной системе из фторидов и сульфатов свинца и натрия. Гладущенко В. А., Бергман А. Г.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1651—1658

Визуально-политермическим методом исследована взаимная система Na, Pb||F, SO_4. Поверхность ликвидуса имеет 7 полей кристаллизации, соответствующих четырем исходным солям, а также соединениям $Na_2F_2 \cdot 2Na_2SO_4$, $Na_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$ и $PbF_2 \cdot 3NaF \cdot 2PbSO_4$. Приведены составы переходных и эвтектич. точек. Исследованная взаимная система относится к адиагональному типу. Н. Д.

57498. **Тройная взаимная система из молибдатов и фторидов натрия и калия. Матейко З. А., Бухалова Г. А.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1673—1680

Визуально-политермическим методом исследована взаимная система Na, K||F, MoO_4. Обнаружено инконгруэнтно плавящееся соединение $3Na_2MoO_4 \cdot Na_2F_2$ и конгруэнтно плавящееся $2K_2MoO_4 \cdot K_2F_2$, а также соединения предположительного состава $Na_2MoO_4 \cdot K_2MoO_4$ и $Na_2MoO_4 \cdot 2K_2MoO_4$. В исследованной системе имеется 8 полей кристаллизации, сходящихся в 5 нонвариантных точках, из которых три — эвтектические, стабильная диагональ Na_2F_2 — K_2MoO_4. Приведены составы нонвариантных точек. Н. Д.

57499. **Исследование растворимости безводных метаниобатов щелочных металлов методом меченых атомов. Лапицкий А. В., Шишкина Л. Н., Пчелкина М. А., Степанов Б. А.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1862—1866

Изучена растворимость в воде метаниобатов Li, K, Na, Rb, и Cs методом радиоактивных индикаторов при 25, 50, 75 и 100°. Метаниобаты получались сплавлением Nb_2O_5, содержащей Nb-95, с карбонатами щел. металлов в присутствии NaF в качестве флюса, который затем удалялся при обработке сплава водой. Для получения солей, активных по катиону, хлориды радиоактивных щел. металлов (Na-24, K-42, Rb-86 и Cs-134) сплавлялись с Nb_2O_5 в соотношении 2 : 1 согласно р-ции $2MCl + Nb_2O_5 + 1/2O_2 \rightarrow 2MNbO_3 + Cl_2$. Активность проб составляла 400—750 имп./мин. На основании полученных данных вычислены произведения растворимости при 25°: $NaNbO_3$ $3{,}23 \cdot 10^{-7}$; $KNbO_3$ $7{,}48 \cdot 10^{-7}$; $RbNbO_3$ $1{,}21 \cdot 10^{-8}$; $CsNbO_3$ $7{,}55 \cdot 10^{-9}$. Л. Р.

57500. **Растворимость бромата серебра в водных растворах бромата калия и нитрата натрия. К вопросу о влиянии электролитов с одноименными ионами на растворимость и произведение растворимости осадка. Лельчук Ю. Л., Сурнина Л. В., Бархатова В. И.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1685—1693

Исследована растворимость при 25° $AgBrO_3$ (I) в системе I — $KBrO_3$ (II) — H_2O при конц-ии II от 0,0001 до 0,3 *M*, а также в системе I—II— $NaNO_3$ (III)— H_2O при конц-ии II 0,001—0,1 *M* и III 0,001—1 *M*. Растворимость I уменьшается в присутствии II и в 0,3 *M* р-ре II в 11,8 раза меньше растворимости I в чистой воде. Произведение растворимости сначала падает, а при дальнейшем увеличении конц-ии II возрастает и в 0,3 *M* II составляет $2{,}11 \cdot 10^{-4}$, т. е. увеличивается в 3,1 раза. Полученные данные сопоставлены с имевшимися ранее (Лельчук Ю. Л., Сасонок С. М., Изв. Томского политехн. ин-та, 1952, 71, 52) для системы I—III — H_2O. Н. Д.

57501. **Растворимость аммониево-алюминиевых квасцов в водных растворах серной кислоты. Бретшнайдер, Котовская** (Rozpuszczalność ałunu glinowo-amonowego w wodnych roztworach kwasu siarkowego. Bretsznajder S., Kotowska W.), Przem. chem., 1955, 11, № 6, 285—286 (польск.; рез. русс., англ.)

Изотермическим методом изучена растворимость в системе H_2O — H_2SO_4 — $Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в интервале конц-ий 2,1—34,69% H_2SO_4 при т-ре 20±0,1° с целью выяснения оптимальных условий выделения чистых квасцов из сильно загрязненных р-ров. Установлено, что наибольшая растворимость квасцов имеет место в 6,06%-ном р-ре H_2SO_4. Е. Б.

57502. **Визуально-политермическое исследование растворимости солей во взаимной системе из нитратов и хлоридов калия и натрия при 80, 100 и 125°. Успенская Л. Н., Бергман А. Г.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 11, 2028—2038

Визуально-политермическим методом изучена взаимная система Na, K ‖ Cl, NO_3 — H_2O при 80, 100, 125°. Табулированы найденные значения растворимости солей и состав эвтонич. р-ров в системах KNO_3 — KCl — H_2O, NaCl — $NaNO_3$ — H_2O, NaCl — KNO_3 — H_2O. По полученным данным построены изотермы 80, 100 и 125° в виде проекций на квадрате и очерчены 4 поля (KNO_3, KCl, NaCl и $NaNO_3$). С повышением т-ры до 125° р-ция конверсии натриевой селитры направлена в сторону увеличения в р-ре конц-ии калийной селитры. О. К.

57503. К изучению пятерной системы Ca^{2+} — NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — PO_4^{3-} — H_2O. XIV. Четверная система NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — PO_4^{3-} — H_2O при 25°. Флатт, Брунишольц, Блумер. XV. Четверная система HNO_3 — H_3PO_4 — NH_3 — H_2O при 25°. Флатт, Брунишольц, Род (Contribution à l'étude du système quinaire Ca^{2+} — NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — PO_4^{3-} — H_2O. XIV. Le système quaternaire NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — PO_4^{3-} — H_2O à 25°. Flatt R., Brunisholz G., Blummer O. XV. Ly système quaternaire HNO_3 — H_3PO_4 — NH_3 — H_2O à 25°. Flatt R., Brunisholz G., Rod Ph.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 753—769, 769—783 (франц.)

XIV. Изучена при 25° растворимость в системе NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — PO_4^{3-} — H_2O, являющейся частью пятерной системы, исследуемой авторами (часть XIII, РЖХим, 1956, 387). Полученные данные изображены в виде пространственной модели 4-гранной призмы и ее проекции на основание. Обнаружено 9 полей кристаллизации фаз: NH_4NO_3 (**I**), $NH_4H_2PO_4$ (**II**), $(NH_4)_2HPO_4$ (**III**), $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ (**IV**), H_3PO_4 (**V**), $NH_4H_5(PO_4)_2$ (**VI**), $(NH_4)_3H_9 \cdot (PO_4)_4$ (**VII**), $(NH_4)H_2(PO_4)_3$ (**VIII**) и $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$ (**IX**) и четыре тройных точки (состав в экв.%) *T* 20,2 NH_4, 79,8 H, 10,9 NO_3, 89,1 PO_4^-, 17,1 *г-моля* H_2O на 100 *г-экв* солей. Твердые фазы **I**, **VI**, **VII**; *U* 20,5 NH_4^+, 79,5 H, 11,0 NO_3^-, 89 PO_4^{3-}, 21,7 *г-моля* H_2O, твердые фазы **I**, **VII**, **II**; *W* 92,4 NH_4; 7,6 H, 83,6 NO_3, 16,4 PO_4^{3-}, 188 *г-молей* H_2O, твердые фазы **I**, **II**, **III** и **V** 99 NH_4^{3-}, 1,0 H, 93,8 NO_3, 6,2 PO_4^- 201 *г-молей* H_2O, твердые фазы **I**, **III**, **VIII**. В полях кристаллизации построены изогидры через каждые 25 *г-молей* H_2O на 100 *г-экв* суммы солей.

XV. Растворимость в четверной системе HNO_3 — H_3PO_4 — NH_3 — H_2O изучена в «основном углу», прилегающем к NH_3 (сообщение XIV). Обнаружена новая фаза — $3NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_3PO_4$ (**I**); показано, что открытая при 75° соль 2 $(NH_4)_2HPO_4(NH_4)_3PO_4$ (**II**) существует и при 25°. 97% площади треугольника, являющегося проекцией диаграммы растворимости, занимает поле $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ (**III**). Построены изогидры от 200 до 1700 *г-моль* H_2O на 100 *г-экв* суммы солей. Имеется четыре тройные точки (состав в экв.%): *G* 43,5 HNO_3, 8,5 H_3PO_4, 48 NH_3, 98 *г-моль* H_2O, тв. фазы NH_4NO_3 (**IV**), $NH_4H_2PO_4$ (**V**) $(NH_4)_2HPO_4$ (**VI**); *I* 47,1 HNO_3, 3,1 H_3PO_4, 49,8 NH_3, 101 *г-моль* H_2O, твердые фазы **IV**, **VI**, $(NH_4)_7H_2(PO_4)_3$ (**VII**); *L* 47,3 HNO_3, 2,5 H_3PO_4, 50,2 NH_3, 101 *г-моль* H_2O, твердые фазы **IV**, **VII**, **I**; *N* 45,7 HNO_3, 2,7 H_3PO_4, 51,6 NH_3, 128 *г-моль* H_2O; твердые фазы **VII**, **I**, **III**. Н. Л.

57504 Д. Часть 1. Определение термодинамических активностей с помощью радиоактивных изотопов. Часть 2. К исследованию структуры расплавов. Гонзер (Teil 1: Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten mittels radioaktiver Isotope. Teil 2: Beitrag zur Klärung der Struktur des schmelzfüssigen Aggregatzustandes. Gonser Ulrich. Diss., Math.-naturwiss F., Münster, 1953), Dtsch. National-bibliogr., 1955, **B**, № 15, 1078 (нем.)

57505 Д. К определению произведения растворимости гидроокисей Ni и Co. Хартман (Beitrag zur Bestimmung der Löslichkeitsprodukte von Nickel- und Kobalthydroxyd. Gekürzte Fassg.— Diss. Hartmann Luzius. Bern, Baumann, 1954, 10 S.) (нем.)

57506 Д. Изучение распределения микроэлементов между расплавленной и твердой солями с помощью радиоактивных индикаторов. Кейси (A study of the distribution of trace elements between molten and solid salts using radioactive tracers. Casey James Joseph. Doct. diss., Univ. Connecticut, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 1, 32 (англ.)

57507 Д. Изучение кинетики превращений ватерит — кальцит и арагонит — кальцит в твердой фазе. Прюна (Étude de la cinétique de la transformation dans l'état solide vatérite — calcite et aragonite — calcite. Thèse. Pruna Matei-Constantin, Paris, impr. de J. Peyronnet, 1954, 48 p.), (франц.)

См. также: Фазовые переходы 57356, 57412, 57419, 57420, 57578, 57772, 57773, 57784, 58222, 58253—58256, 58319, 58788. Термодинамика: кристаллов 57246, 57338, 57347, 57348, 57351, 57357; жидкостей и газов 57608, 57609, 60503. Ур-ния состояния 57450. Равновесия 57298, 57543, 57706, 57774, 57779, 57792. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 57345, 57346, 57350, 57359; неорганич. 57326, 57429, 57614, 57694, 57770, 57771, 57775, 58789, 58791, 58792; органич. 57313, 57335, 57451, 57542, 57610, 57623, 57624, 57675, 57778, 60502. Приборы и методы 58524, 58569, 58572, 58588. Др. вопр. 57210, 57283, 57284, 57414, 57700, 57786, 58227, 58317, 58318, 58790, 60304, 60480

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

57508. Газовые реакции. Вводная статья. Мелвилл (Gas reactions. Introductor paper. Melville H. W.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 9—13; discus. 90—113 (англ.)

57509. Реакции в растворах. Вводная статья. Белл (Solution reactions. Introductory paper. Bell R. P.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 114—115; discuss, 220—234 (англ.)

57510. Решения кинетических уравнений реакций со сложными механизмами в виде рядов. Морроу (Series solutions for the rate equations of complex reaction mechanisms. Morrow J. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2452 (англ.)

Предлагается вместо распространенного в кинетике приема упрощения нелинейных систем дифференциальных ур-ний пользоваться приближенными решениями неупрощенных систем в виде ряда Тейлора. Д. К.

57511. Образование OH, HO_2 и H_2O_2 в реакции атомного водорода с молекулярным кислородом. Фонер, Хадсон (OH, HO_2, and H_2O_2 production in the reaction of atomic hydrogen with molecular oxygen. Foner S. N., Hudson R. L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1974—1975 (англ.)

При р-ции атомов H, полученных электроразрядом, с O_2 при комн. т-ре в ловушке, погруженной в жидкий N_2, образуется стекловидный осадок, состоящий из H_2O, H_2O_2, и, как показано ранее (РЖХим, 1956, 39031), из стабилизированных радикалов HO_2. При повышении т-ры ловушки кол-во H_2O_2 уменьшается, полностью исчезая при —80°. Масс-спектроскопически в газовой фазе обнаруживаются H_2O (главный продукт) и OH

($\sim$1% от O_2). Радикал OH наблюдается даже при очень низком давлении. Авторы предполагают, что HO_2 и OH образуются в р-ции, идущей на поверхности через возбужденный перекисный комплекс по схеме: $H + O_2 + W \rightarrow HO_2 + W$; $H + HO_2 + W \rightarrow [HO - OH]^* + W$; $[HO - OH]^* \rightarrow 2OH$. При охлаждении реакционного сосуда до т-ры жидкого N_2 радикал OH не обнаруживается масс-спектроскопически, а средняя скорость накопления H_2O_2 повышается в 150 раз, что указывает на р-цию атомов H, приводящую к образованию H_2O_2. Р. В.

57512. Реакция метильных радикалов с метаном и этаном. Вейнен (Reaction of methyl radicals with methane and ethane. Wijnen M. H. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1357 (англ.)

Изучалась р-ция радикалов CD_3, полученных при фотолизе ацетона, содержащего 97% C_2D_6CO с C_2H_6 при 160—320° и с CH_4 при 320°. Из температурной зависимости логарифма отношения констант скоростей р-ций $CD_3 + C_2H_6 \rightarrow CD_3H + C_2H_5$ (1) и $CD_3 + C_2D_6CO \rightarrow CD_4 + CD_2COCD_3$ (2) найдена энергия активации $E_1 = 11{,}2$ *ккал/моль* (принято $E_2 = 11{,}3$ *ккал/моль*; см. РЖХим, 1955, 42601). Скорость р-ции $CD_3 + CH_4 \rightarrow CD_3H + CH_3$ (3) в 8 раз меньше скорости р-ции (1). Величина E_3 оценена равной 13 *ккал/моль*. З. М.

57513. Определение констант скоростей реакций атомов водорода с углеводородами при повышенных температурах. Тихомирова Н. Н., Воеводский В. В. В сб.: Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., АН СССР, 1955, 172—186

Предложен метод определения констант скоростей р-ций $H + RH \rightarrow H_2 + R$ при т-рах 500—650° по смещению верхнего предела воспламенения в водородо-кислородных смесях в присутствии небольших добавок углеводородов. Опыты проводились в струевой установке. Исследовалось положение верхнего предела в смесях 20% O_2 + 80% H_2 и 90% O_2 + 10% H_2 в присутствии добавок (0,3—0,7%) C_2H_6, C_3H_8 *изо*-C_4H_{10}, C_2H_4, C_3H_6. Найденные значения констант скоростей могут быть представлены в виде $k = A \cdot 10^{-12} \sqrt{T} exp(-E/RT)$ *см³/сек*, где A и E для перечисленных углеводородов равны соответственно (в *ккал/моль*): 42 и 16; 2,2 и 10,3; 2,8 и 7,6; 0,2 и 3,1; 1,3 и 8,6. По данным, полученным в бедных смесях, оценены константы скорости для р-ции OH с C_2H_6 и C_2H_4, равные (при 570°) 6,4 и $2{,}6 \cdot 10^{-13}$ *см³/сек*. В. В.

57514. Изучение кинетики окисления окиси азота кислородом в области давлений 1—20 *мм* рт. ст. Трейси, Даниэльс (Kinetic study of the oxidation of nitric oxide with oxygen in the pressure range 1 to 20 mm. Treacy John Clement, Daniels Farrington), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2033—2036 (англ.)

Скорость р-ции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ при 0—65° изучалась по кол-ву образующегося O_2, определявшемуся фотоколориметрически. При давл. 1—4 *мм* рт. ст. порядок р-ции по NO 2,3, по $O_2 < 1$, с повышением давления порядок р-ции приближается соответственно к 2 и 1. Изменение отношения поверхности реакционного сосуда к объему и добавление инертных газов (CO_2, N_2) не оказывают влияния на скорость р-ции. При добавках более 0,5 *мм* рт. ст. паров H_2O наблюдается ускорение, при добавках NO_2 (до 6 *мм* рт. ст.)— замедление р-ции. Влияние т-ры на скорость р-ции незначительно. Константа скорости р-ции при 1 и 10 *мм* рт. ст. NO равна соответственно $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ *мм²/мин*. Авторы предлагают механизм р-ции, по которому в качестве промежуточного продукта предполагается NO_3. З. М.

57515. Об ингибировании реакции NO с N_2O_5 при помощи NO_2. Хисацуне, Мак-Хейл, Найтингейл, Ротенберг, Крофорд (On the inhibition of the NO — N_2O_5 reaction by NO_2. Hisatsune J. C., McHale A. P., Nightingale R. E., Rotenberg D. L., Crawford Bryce, Jr), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2467 (англ.)

Кинетика р-ции N_2O_5 с NO изучалась путем определения конц-ии NO_2 и N_2O_5 с помощью быстро записывающего ИК-спектрометра. Из кинетич. данных определено отношение констант скоростей элементарных р-ций $NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$ (1) и $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$, которое уменьшается с падением общего давления и при 400 *мм* рт. ст. и 22° равно 0,088. Разность энергий активации 2 *ккал/моль*. Константа скорости и энергия активации р-ции обратной (1) заметно ниже, чем определенные ранее другими методами. Д. К.

57516. Реакция метильных радикалов с CH_3CHO и CH_3CDO. Ауслос, Стиси (The reaction of methyl radicals with CH_3CHO and CH_3CDO. Ausloos P., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 31—38 (англ.)

Фотолиз азометана в присутствии CH_3CHO или CH_3CDO проводился при действии света λ 3400 A, который не поглощается альдегидами. Выходы продуктов р-ции (CH_4, C_2H_6, CO) радикалов CH_3 с альдегидами сравнены с данными фотолиза чистого CH_3CHO в области λ 3130A. Установлено, что в обоих случаях радикалы CH_3 отщепляют только ацильный водород (дейтерий). Энергия активации E р-ции $CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO$ равна 6,8 *ккал/моль*, для аналогичной р-ции с CH_3CDO $E = 7{,}8$ *ккал/моль*. Х. Б.

57517. Масс-спектр этилового и дейтерированного этилового спирта. Моминьи (Le spectre de masse de l'alcool éthylique et de l'alcool éthylique 2 d_2. Momigny J.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1955, **24**, № 4, 111—120 (франц.)

Изучался спектр ионов при бомбардировке CH_3CH_2OH и CH_3CD_2OH электронами с энергией 70 *эв*. Ионный ток для CH_3CH_2OH больше, чем для CH_3CD_2OH. Ток недиссоциированных ионов $CH_3CH_2OH^+$ составляет 4,57% общего тока, а ионов $CH_3CD_2OH^+$ 6,55%. Аналогичное явление наблюдается при сравнении обычного и дейтерированного изопропилового спирта. Интенсивность ионов, образующихся при ионизации с отрывом одного атома водорода, больше для CH_3CH_2OH. Преимущественно идет отрыв H или D из группы CH_2OH или CD_2OH. Существование иона OHD_2^+ указывает на миграцию двух атомов водорода из метиленовой группы к гидроксилу. Вероятность этого процесса мала, так как процентное содержание иона OHD_2^+ всего 0,06%. Анализ распространенности ионов OH_2^+, OHD^+, OH_3^+ и OH_2D^+ показывает, что одинаково вероятна миграция двух атомов H из метиленовой группы и миграция одного атома из метиленовой и одного из метильной. Считая первой фазой ионизацию атома O, процесс ионизации с отрывом атома H можно объяснить следующей схемой: $CH_3CH_2OH + e \rightarrow CH_3CH_2\dot{O}^{+}H + 2e$, $CH_3CH_2\dot{O}^{+}H \rightarrow CH_3CH = \dot{O}^{+}H + \dot{H}$. Исследование спектра карбониевых ионов показывает, что образование CH_3^+ происходит не только за счет метильной группы, но и за счет метиленовой в результате миграции атома H. Образование оксониевых ионов OH_2^+, OH_3^+ происходит как за счет одновременной миграции из метильной группы (OH_2^+), так и за счет миграции из метильной и метиленовой групп (OH_3^+) и в очень малой степени за счет метиленовой. Н. Б.

57518. Термический распад азометана. Пейдж, Притчард, Тротман-Диккенсон (The

thermal decomposition of azomethane. Page M., Pritchard H. O., Trotman-Dickenson A. F.), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 3878—3881 (англ.)

Кинетика термич. распада азометана при 390—450° и общем давлении смеси 11—16 *мм* рт. ст. изучалась в струе толуола как газоносителя. Константа скорости р-ции $k = 10^{14} \exp(-46000/RT)$ сек$^{-1}$. Метан образуется в кол-ве 30 (при более низких т-рах) — 50% (при более высоких т-рах) от неконденсирующихся продуктов. C_2H_6 образуется со скоростью $3{,}2 \cdot 10^{-9}$ *моль/см³сек*, повидимому, из радикалов CH_3. Скорость р-ции, по мнению авторов, определяется процессом разрыва связи C — N. А. П.

57519. **Кинетика термической диссоциации диметилртути. Пасфилд** (The kinetics of the thermal decomposition of diethyl mercury. Pasfield William Horton., Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1325—1326 (англ.)

Изучен термич. распад диметилртути в статич. условиях при 223—293° в заполненных и незаполненных сосудах. Показано, что распад протекает как гомогенно ($k = 2{,}7 \cdot 10^{14} \exp(-41900/RT)$ сек$^{-1}$), так и на поверхности (нулевой порядок, энергия активации 22 *ккал/моль*). Продукты распада одинаковы для гомог. и гетерог. р-ций (C_2H_6, C_4H_8, C_2H_4 и Hg). Добавление NO или C_3H_6 уменьшает выход бутана, NO снижает скорость распада. С. П.

57520. **Типы разложения *н*-пентана. I. Изменения давления и масспектрометрический анализ. Данби, Сполл, Стаббс, Хиншельвуд** (Modes of decomposition of *n*-pentane. I. Pressure changes and mass spectrometric analysis. Danby C. J., Spall B. C., Stubbs F. J., Hinshelwood Cyril), Proc. Roy. Soc., 1954, **A223**, № 1154, 421—429 (англ.)

Кинетика распада *н*-C_5H_{12}, ингибированного NO, при т-ре 530—580° и давл. 5—500 *мм* рт. ст. изучалась масс-спектрометрически. В продуктах р-ции найдены CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_8, H_2, C_2H_6 и пентены. Скорость образования CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 постоянна, скорость образования H_2 по ходу р-ции несколько растет. Выход продуктов р-ции пропорционален приросту давления в системе. А. П.

57521. **Типы разложения *н*-пентана. II. Обсуждение кинетики реакции. Сполл, Стабс, Хиншельвуд** (Modes of decomposition of *n*-pentane. II. Kinetic considerations. Spall B. C., Stubbs F. J., Hinshelwood Sir Cyril), Proc. Roy. Soc., 1954, **A223**, № 1155, 429—437 (англ.)

Уточнены результаты предыдущих исследований (Proc. Roy. Soc, 1952, **A 214**, 471; 1950, **A 200**, 458) и получены дополнительные данные по кинетике термич. распада (ТР) *н*-пентана (I). СкоростьТР измерялась по падению давления со временем при 550—580°. Подавление цепной радикальной р-ции достигалось добавкой 20% NO или 100% пропилена; скорости ТР I и 2-метилпентана в обоих случаях имеют близкие значения. С ростом общего давления смеси от 50 до 500 *мм* рт. ст. энергия активации ТР I (*E*, *ккал/моль*) в присутствии NO падает от 75,8 до 58,8, а в присутствии пропилена от 75,9 до 60,8. Предэкспоненциальный множитель (*A*) при низких давлениях равен $10^{18,2}$, при высоких $10^{10,1}$. Авторы считают, что при ТР I, кроме цепной радикальной р-ции, имеют место две мономолекулярные р-ции, отличающиеся значениями *E* и *A* и протекающие по различным механизмам. Одна р-ция ($\lg A = 10{,}1$) идет по классич. механизму с локализацией *E* на одной разрываемой связи, другая ($\lg A = 18{,}2$) — по механизму, включающему несколько переходных состояний, соответствующих различному распределению энергий по степеням свободы. З. М.

57522. **Термическое разложение ацетальдегида. Райс, Варнерин** (The thermal decomposition of acetaldehyde. Rice Francis Owen, Varnerin Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2629—2633 (англ.)

Термич. распад эквимолекулярных смесей CH_3COH (I) с C_2D_6 (II); CD_3COD (III) с C_2H_6 (IV) и III с CH_3CH-CH_2 (V), изучался при 500—510° и начальных давлениях (I и III ~100 *мм* рт. ст.). В образующихся продуктах отношения CH_3D/CH_4 и CD_3H/CD_4 пропорциональны доле распавшегося альдегида и не меняются или несколько возрастают в присутствии добавок NO. При распаде смеси III и V отношение CD_3H/CD_4 приблизительно в 1,8 раза больше, чем в случае смеси III с IV. Авторы делают вывод о цепном механизме распада I и III и об отсутствии прямого разложения на CH_4 и CO. Экстраполируя отношения CD_3H/CD_4 и CH_3D/CH_4 к началу р-ции, авторы находят значения отношений констант скоростей р-ций радикала CH_3 с молекулами I и II (39,2) и радикала CD_3 с молекулами III и IV (4,75) и III и V (2,75). А. Ш.

57523. **Термическое разложение ароматических соединений. 1. Хлорбензол. Каллис, Прайди** (The thermal decomposition of aromatic compounds. I. Chlorobenzene. Cullis C. F., Priday D.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A224**, № 1158, 308—321 (англ.)

Термич. распад хлорбензола (I), изучавшийся при 720—800°, сопровождается ростом давления до 95% от первоначального. Продуктами р-ции являются HCl и H_2 (по одному молю на каждый моль I), а также твердый осадок, содержащий C, H, Cl в отношении 4 : : 1 : 0,03. Электронографич. анализ осадка показал наличие графитоподобной решетки. Начальная скорость пропорциональна давлению I в степени, несколько большей 1. В чистых сосудах скорость р-ци выше, чем в обработанных. Набивка сосуда слегка замедляет р-цию, добавление N_2 ее ускоряет. Малые добавки NO и NH_3 ингибируют р-цию. При повышении их давления скорость проходит через минимум и далее возрастает линейно с давлением NO и NH_3. Экстраполяция линейной зависимости на нулевое давление обоих ингибиторов дает одну и ту же величину, которую авторы считают скоростью полностью ингибированной р-ции. Константа скорости этой р-ции равна $10^{16} \exp(-92000/RT)$ сек$^{-1}$. Энергия активации, определенная по температурной зависимости начальных скоростей неингибированной р-ции, равна 81,6 *ккал/моль*. А. Ш.

57524. **Изучение пиролиза бензил- бензоата, -ацетата и -формиата. Шварц, Тейлор** (Investigation of pyrolyses of benzyl benzoate, acetate, and formate. Szwarc M., Taylor J. Watson), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 10, 1746—1749 (англ.)

При пиролизе (900—1000° K) бензилбензоата (I) в токе толуола образуются дибензил и CO_2 в отношении 1 : 1. Скорость образования CO_2, пропорциональную парц. давлению I, авторы отождествляют со скоростью пиролиза. Энергия активации пиролиза (по выходу CO_2) равна 69 *ккал/моль*, предэкспонент равен $2 \cdot 10^{15}$ сек$^{-1}$. Предложен механизм р-ции: $C_6H_5COOCH_2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5COO\cdot + \cdot CH_2C_6H_5$ (1), $C_6H_5COO\cdot \rightarrow C_6H_5\cdot + CO_2$; $\cdot C_6H_5\cdot + CH_3C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + \cdot CH_2 - C_6H_5$. Авторы считают, что энергия диссоциации (1) меньше 69 *ккал/моль*. Исследован также пиролиз бензилацетата и бензилформиата. Для этих р-ций распад на радикалы осложняется параллельными р-циями молекулярного распада. Г. К.

57525. **Экспериментальное изучение реакций медленного окисления. IV. Реакция аммиака с закисью азота. Волдерс, Ван-Тиггелен** (Etude expérimentale de l'oxydation lente. IV. Réaction

entre l'ammoniac et l'oxyde nitreux. V o l d e r s A., T i g g e l e n A. v a n), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 11-12, 736—746 (франц.)

Изучены р-ции смесей: $NH_3 + N_2O$ (А) при 530°, $H_2 + N_2O$ (Б) при 478° и $H_2 + NO$ (В) при 530—620°. Р-ции проводились в статич. условиях (РЖХим, 1956, 42662) в течение 10—30 мин. Смесь А: р-ция 1-го порядка по N_2O, приблизительно нулевого по NH_3 и 1-го порядка по $P_{общ}$. Энергия активации E (520—590°) равна 48 *ккал/моль*. Добавление NO не ингибитирует р-цию. Смесь Б: р-ция 1,2 порядка по N_2O, 0,3 порядка по H_2 и 1,8 порядка по N_2O E (430—530°) равна 47 *ккал/моль*. Термич. распад N_2O (560—610°) идет с E-48 *ккал/моль*. Р-ция 1,7 порядка по Pобщ.. Смесь В: р-ция 1,4 порядка по NO, 0,4 порядка по H_2 и 1,8 порядка по P общ., E=46 *ккал/моль*. Для всех смесей порядок р-ции по окисляемому в-ву меньше порядка по окислителю и E приблизительно одинаковы. Предполагается поэтому, что первичной р-цией является распад окислов азота. Предложен механизм окисления с участием радикалов NH и NOH. Часть III см. РЖХим, 1956, 42663. С. П.

57526. Окисление формальдегида, сопровождающееся люминесценцией. В а н п е (Sur les réactions associées aux phénomènes de luminescence de la combustion du formaldéhyde. V a n p é e M a r c e l), C. r. Acad. sci, 1956, **242**, № 3, 373—375 (франц.)

Исследовано окисление формальдегида ($3CH_2O + 1O_2$) при 482° в области люминесценции ($P_{нач}$ = =29 *мм* рт. ст.) при переходе люминесценции в воспламенение ($P_{нач}$ = 39 *мм* рт. ст.). В периоде индукции образуются перекиси, разрушающиеся при появлении свечения и при воспламенении. Аналитически установлено наличие 2 перекисей: диоксиметилперекиси и надмуравьиной к-ты. Предполагается, что эти перекиси образуются вне зоны р-ции из CH_2O и промежуточной перекиси. С. П.

57527. Основные вопросы кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов. И о ф ф е И. И. В сб.: Вопр. хим. кинетики катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 232—240

Обзор работ автора (см. РЖХим, 1955, 28498, 48491, 51499; 1956, 3467). Р. К.

57528. Исследования в области автоокисления. II. Механизм катализа автоокисления соединениями кобальта. Л о м б а р, Р о м м е р (Études dans le domaine de l'autoxydation. II.— Le mécanisme de la catalyse d'autoxydation par les composés du cobalt. L o m b a r d R e n é, R o m m e r t L u c i e), Bull. Soc. chim France, 1956, № 1, 36—38 (франц.)

Изучалось окисление пинена (RH), катализированное фиолетовым стеаратом Co (A) и зеленым стеаратом (B), полученным осаждением из р-ра $Co(NO_3)_2$ в присутствии H_2O_2, которому авторы приписывают строение двуядерного комплекса $(C_{17}H_{35}COO)_2Co = (OH)_2 = Co(C_{17}H_{35}COO)_2$. В присутствии A окисление идет с периодом индукции, причем по окончании его фиолетовая окраска р-ра переходит в зеленую. При добавке A к RH, содержащему перекись, зеленая окраска появляется сразу и период индукции снимается. В присутствии B окисление начинается без периода индукции. Катализ, по мнению авторов, обусловлен р-циями $2A + 2ROOH \rightarrow 2RO\cdot + B$, причем радикалы $\cdot OH$ и RO. инициируют новые цепи окисления. Р-ция останавливается до израсходования всего RH и может быть возобновлена добавкой A или B, в первом случае после некоторого периода индукции. Авторы объясняют это тем, что в ходе окисления происходит замена активных перекисей на неактивные, не реагирующие с A. Часть I см. РЖХим, 1956, 19126. Д. К.

57529. Кинетика и химизм окисления *н*-декана в присутствии солей карбоновых кислот. К н о р р е Д. Г., М а й з у с З. К., Э м а н у э л ь Н. М., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 710—717

Кинетические закономерности окисления *н*-декана в присутствии катализатора — 0,3 мол.% $(C_{17}H_{35}COO)_2Co$ аналогичны наблюдавшимся ранее в присутствии $(C_{11}H_{23}COO)_2$ Mn и $(C_{11}H_{23}COO)_2Co$ (РЖХим, 1955, 36911, 1956, 35357). Катализатор претерпевает в начальный период р-ции цикл валентных превращений, заканчивающийся выпадением катализатора в осадок. Удаление соединений металла из р-ра не сопровождается уменьшением скорости р-ции. Авторы делают вывод, что в ходе начальной стадии превращений катализатора образуются не содержащие металла в-ва, способствующие сохранению большой скорости окисления после удаления катализатора из р-ра. З. М.

57530. Автоокисление ненасыщенных соединений. Сообщение IV. Автоокисление 2,3-диметилбутадиена (1,3) и метилового эфира 10, 12-октадекадиеновой кислоты. К е р н, Х е й н ц, Ш т а л ь м а н (Über die Autoxydation ungesättigter Verbindungen. IV. Mitt. Die Autoxydation des 2,3-Dimethylbutadiens (1.3) und des 10,12-Octadecadiensäuremethylesters. K e r n W., H e i n z A. R., S t a l l m a n n J.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 1, 21—35 (нем.; рез. англ.)

Кинетические кривые автоокисления диметилбутадиена (I) и 10, 12-октадекадиеновой к-ты (II), полученные измерением кол-ва поглощенного O_2 при 45—50°, имеют автокаталитич. характер. Скорость р-ции пропорциональна квадратному корню из отношения (моль O_2/моль I или II). Энергия активации окисления I и II равны соответственно 17,5 и 17,9 *ккал/моль*. Добавки нитрила *азо*-диизомасляной к-ты, гидроперекиси тетралина и перекиси бензоила катализируют окисление, а добавки аскаридола и ди-*трет*-бутил перекиси не оказывают действия на р-цию. При добавках каприлата Cu к II при 40° наблюдается 5-часовой период индукции, вслед за которым развивается процесс окисления со скоростью, равной скорости окисления в отсутствие добавок. Полученные результаты, по мнению авторов, подтверждают точку зрения, что основным продуктом, определяющим автокаталитич. характер окисления, являются полимерные перекиси, способные распадаться на радикалы, инициирующие цепи окисления. Циклич. перекиси, образующиеся при окислении II, являются побочными продуктами р-ции. Сообщение III см. РЖХим 1956, 35358. З. М.

57531. Автоокисление ненасыщенных соединений. Сообщение V. К е р н, Х е й н ц (Über die Autoxydation ungesättigter Verbindungen. V. Mitt. K e r n W., H e i n z A. R.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 2, 81—88 (нем.; рез. англ.)

Изучалось строение полимерных перекисей 2,3-диметилбутадиена (I), изопрена (II) и циклопентадиена (III) исследованием их продуктов термич. распада. Полимерные перекиси образуются в результате сополимеризации соответствующих мономеров с O_2. Образующийся при термич. распаде полимерных перекисей формальдегид (IV) является мерой 1,2-присоединения при этой сополимеризации. Кол-во IV, выделяющееся при кипячении I в водн. суспензии, соответствует 48% группировок 1,2; в 0,1 н. HCl и в толуоле эта величина составляет 24 и 22%. Снижение выхода IV в органич. р-рителях частично объясняется образованием параформальдегида. При распаде II в кипящих р-рителях также наблюдается снижение выхода IV с повышением т-ры кипения: в хлорбензоле выход IV соответствует 25% присоединения по месту 1,2 или 3,4, в *м*-ксилоле 21% и в ацетилентетрахлориде 8—9%. В продуктах распада II, хранившегося продолжительное время, най-

ден метилвинилкетон и не обнаружено метакролеина, что авторы считают доказательством отсутствия структуры 3,4 в составе II. Авторы полагают, что в I содержится 40—50% звеньев мономера, присоединенных по месту 1,2, а в II — около 25%. II получена авторами встряхиванием изопрена с O_2 при комнатной т-ре на свету в течение 200 час. III на холоду не распадается; лишь после продолжительного кипячения с водой или 2 н. H_2SO_4 обнаруживаются альдегиды, среди которых не удалось найти диальдегида глутаконовой к-ты, чем доказывается присоединение мономера исключительно по месту 1,4. Изучалась также р-ция пербензойной к-ты с I, II и III, а также с модельными в-вами: циклогексеном, метил-9,12-линолеатом и аскаридолом. Сравнение результатов показало, что наличие перекисной группировки в α-положении к двойной связи снижает реакционную способность последней по отношению к пербензойной к-те. Т. Г.

57532. К механизму ингибиторного действия. **Каштанов Л. И., Казанская Н. В.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 184—186

В дополнение к предыдущей работе авторов (РЖХим, 1955, 31254) показано, что ингибирующее действие HCl, уротропина и диэтилового эфира (0,05—0,1%) на окисление сульфата Na уменьшается в ряду: диэтиловый эфир, HCl, уротропин. Авторы считают, что существует единый механизм ингибиторного действия при торможении различных окислительных р-ций, связанный с образованием соединения сольватного типа между ингибитором и ингибирующим в-вом. З. М.

57533. Диффузионная кинетика фотохимической и термической диссоциации — рекомбинации тригалоидных ионов. **Рой, Хамилл, Вильямс** (Diffusion kinetics of the photochemical and thermal dissociation-recombination of trihalide ions. Roy J. C., Hamill W. H., Williams R. R., Jr) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 2953—2957 (англ.)

Исследовано фотоокисление Mn^{2+} ионом J_3^- при λ 4360 и 3650 А и 19—35°. Интенсивность света измерялась при помощи Mn^{2+} - - Br_3^--актинометра. Квантовый выход р-ции Φ не зависит от интенсивности излучения, от ионной силы р-ров и от конц-ий Mn^{2+} и J_2. Φ растет с уменьшением λ, повышением т-ры и увеличением конц-ии J^- X. В соответствии с диффузионным ур-нием для диссоциации-рекомбинации в нестационарных условиях (РЖХим, 1956, 42653) lg Φ и $X^{1/2}$ связаны линейной зависимостью. Ускорение фотоокисления ионами J^- объясняется блокированием ими атомов J по р-ции: $J^- + J \rightarrow J_2^-$, конкурирующей с р-цией рекомбинации: $J + J_2^- \rightarrow J_3^-$. Вышеупомянутому диффузионному ур-нию следуют также описанные в литературе системы: Mn^{2+} — Br_3^- (Rutenberg A. C., Taube H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4426) и J_3^- — NO_2^- (Durrant G. G. и др., Trans. Faraday Soc., 1938, **34**, 389), в которой NO_2^- выполняет двойную роль ингибитора рекомбинации и восстановителя J в случае, когда $(NO_2^-) \gg (J^-)$ и $(J_3^-) \gg (J_2)$. Прямые lg Φ — $X_{J^-}^{1/2}$ (4360 А, 25°) в системе Mn^{2+} — J_3^- и lg Φ — $X_{NO_2^-}^{1/2}$ (4360 А, 28°) в системе J_3^- — NO_2^- совпадают между собой. Исследована тепловая р-ция между Mn^{2+} и J_3^- при 60°. Скорость ее пропорциональна конц-иям J_2 и J^- и не зависит от конц-ии Mn^{2+}. Наклон прямой зависимости логарифма скорости р-ции от $X^{1/2}$ для тепловой р-ции равен 11, а для фотоокисления 1,4. Поэтому предполагается, что механизмы обеих р-ций различны. В тепловой р-ции активные радикалы образуются по р-ции: $J_3^- + J^- \rightarrow J_2^- + J_2^-$. Применяя метод стационарных состояний и пренебрегая скоростью рекомбинации по сравнению со скоростью окисления Mn^{2+}, авторы выводят для последней выражение: скорость $= k(J_2^-)(J^-)$. Б. К.

57534. К вопросу о роли растворителя в жидкофазных реакциях. **Гоникберг М. Г.**, Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 1, 117—119

Обсуждается вопрос об участии р-рителя (Р) в жидкофазной р-ции, т. е. о «сольватации» активированного комплекса (АК) на основе данных, полученных ранее автором и другими исследователями. В качестве критерия используется изменение объема при образовании АК из исходных компонентов ($\Delta v^{\neq}$), определяемое по зависимости скорости р-ции от гидростатич. давления. Показано, что «сольватация» АК имеет место, если значения суммы $\Delta v^{\neq} + \Delta v_{i,s}$ (Δv_{is} — изменение объема при «сольватации» или растворении в Р исходных компонентов на 1 моль образовавшегося АК) в данном Р и без Р или в неполярном Р заметно отличаются друг от друга. Рассмотрены р-ции образования иодистого N-этилпиридиния из пиридина и иодистого этила в ацетоне; уксусноэтилового эфира из уксусного ангидрида и этилового спирта в гексане, толуоле, ацетоне, этиловом спирте и *н*-амиловом эфире; сольволиза третичного бутилхлорида и бензотрихлорида в водноспиртовом р-ре. А. Р.

57535. К автоокислению ферро-иона. (Краткое сообщение.) **Абель** (Zur Autoxydation von Ferroion. (Kurze Mitteilung). Abel E.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 6, 1036—1037 (нем.)

Обсуждаются эксперим. данные (РЖХим, 1956, 9358) по окислению иона Fe^{2+} кислородом в фосфатном буфере. Предложен механизм р-ции, предполагающий пропорциональность скорости окисления первой степени конц-ии $H_2PO_4^-$. Указывается, что найденная этими авторами зависимость скорости окисления от $(H_2PO_4^-)^2$ недостаточно хорошо согласуется с эксперим. данными. А. Р.

57536. Электрометрическое измерение скорости окисления танната двухвалентного железа при аэрации в присутствии различных сильных кислот. **Дхамани** (Electrometric measurement of the rate of oxidation of ferrous tannate by aeration in presence of various strong acids. Dhamaney C. P.), Current Sci., 1955, **24**, № 11, 387 (англ.)

57537. Роль воды в окислительно-восстановительных реакциях. **Рейнолдс, Ламри** (Role of water in oxidation — reduction reactions. Reynolds W. L., Lumry R. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2460 (англ.)

Окисление Fe^{2+} и некоторых других катионов имеет энтальпию активации и энтропию активации одного и того же порядка (~10 *ккал/моль* и ~—20 энтр. ед.) независимо от того, является ли окисляющий агент положительно заряженной (Fe^{3+}, Ce^{4+} и т. п.) или электронейтральной частицей (гидроперекиси). На основании этого авторы заключают, что окисление в обоих случаях идет по сходному механизму, не требующему сближения разноименных зарядов. Выдвинута гипотеза, что передача электрона осуществляется при помощи молекул воды по схеме $FeOH^{2+}...H_2O...Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+}...\ H_2O...HOFe^{2+}$. В пользу этой гипотезы говорит также то, что окисление $Fe(CN)_9^{4-}$ и электролитич. восстановление $Cd(CN)_6^{4-}$ требуют предварительной замены одного CN^- на воду, а также наличия изотопного эффекта при замене H_2O на D_2O. Д. К.

57538. Определение констант скоростей рекомбинации анионов фенилглиоксилата с различными донорами протонов. Уиснер, Уитли, Лос (The determination of the rate constants for the recombination of phenylglyoxylate anions with various proton donors. Wiesner K., Wheatley Mary, Los J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4858—4861 (англ.)

При полярографическом изучении борато-буферных р-ров, содержащих очень малые конц-ии $C_6H_5COCOOH$ (AH) (0,01 — 0,02 *моль/л*) в интервале pH 8—9,5 при 25° обнаружена волна, принадлежащая недиссоциированным молекулам AH, причем соответствующий ей ток (i_k) почти в 200 раз меньше тока, обусловленного анионами (A^-). В предположении, что рекомбинация A^- протекает при участии доноров протонов H_3O^+, H_2O и H_3BO_3 с константами скоростей рекомбинации k_1, k_2 и k_3 соответственно, для i_k выведено ур-ние: $i_k = 2F\overline{q} \times 10^{-3} [A^-] \sqrt{D/K_A} \cdot [k_1 + k_2 [H_2O] / [H_3O^+] + k_3 C_B / [H_3O^+] K_B]^{1/2} \cdot [H_3O^+]$ (1), где F — 96500 кулонов, $\overline{q}$ — средняя поверхность капельки ртути, D — коэфф. диффузии A^- или AH, K_A и K_B — константы диссоциации AH и H_3BO_3. C_B — аналитич. конц-ия H_3BO_3. $[H_3O^+]$ рассчитывали по величине pH, используя для коэфф. активности иона H_3O^+ значение 0,80. pH определяли потенциометрически с применением стеклянного электрода. Проведены измерения i_k при различных C_B и неизменном pH, а также измерения i_k как функции pH. Сравнением полученных результатов с (1) для k_1, $k_2 [H_2O]$ и k_3 найдены следующие значения: $5{,}73 \cdot 10^{10}$ *л/моль сек*, 21 $сек^{-1}$ и $6{,}38 \cdot 10^{2}$ *л/моль сек*. Г. К.

57539. Кинетика самопроизвольного окисления комплексного цианида Ni^+ в водных растворах. Льопис, Санчес-Роблес (Cinetica de la oxidacion espontanea del cianocomplejo de Ni^I en disoluciones acuosas. Llopis J., Sánchez Robles A.), An. Real soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 12, 661—670 (исп.; рез. англ.)

Скорость самопроизвольного окисления $Ni_2(CN)_6K_4$ в водн. р-ре, содержащем $7{,}67 \cdot 10^{-2}$ *M* Ni^{2+}, $1{,}75 \cdot 10^{-2}$ *M* Ni^+ и $4{,}08 \cdot 10^{-2}$ *M* CN^-, выражается ур-нием для бимолекулярной р-ции $-d[Ni^+]/dt = K'[Ni^+][CN^-]$, протекающей по схеме: $Ni_2(CN)_6^{4-} + CN^- \rightarrow Ni(CN)_4^{3-} + Ni(CN)_3^{2-}$ (1) $Ni(CN)_3^{2-} + CN^- \rightarrow Ni(CN)_4^{3-}$; $Ni(CN_4^{3-}$ - $H_3O \rightarrow Ni(CN)_4^{2-} + H + H_2O$. Определяющей стадией является медленная р-ция образования промежуточного комплекса $Ni(CN)_4^{3-}$ по ур-нию (1) с энергией активации 9 *ккал/моль*. $Ni_2(CN)_6K_4$ получен электролитич. восстановлением $K_2Ni(CN)_4$. В. Щ.

57540. Реакции в эмульсиях. Вьяллар (Réactions en émulsion. Viallard André), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 113—114 (франц.)

Изучен гидролиз амилацетата разб. р-рами соды с целью проверки гипотезы (Treub, J. Chim. Phys., 1918, **16**, 107) о протекании р-ции на поверхности раздела фаз. Показано, что при интенсивном перемешивании скорость р-ции первого порядка по конц-ии соды и что увеличение поверхности при добавлении олеиновокислого Na не изменяет константы скорости. В противоположность гипотезе Трейба р-ция идет гомогенно в водн. среде. Скорость поверхностной р-ции растворения велика и не лимитирует скорости гидролиза. С. П.

57541. Кинетика быстрой реакции озона с окисью азота в газовой фазе. Джонстон, Кросби (Kinetics of the fast gas phase reaction between ozone and nitric oxide. Johnston Harold S., Crosby Harvey J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 4, 689—692 (англ.)

При т-рах —43 и —75° изучена кинетика газофазной р-ции $NO + O_3 = NO_2 + O_2$ (1), причем изменение конц-ии O_3 по ходу р-ции регистрировалось спектроскопически (Johnston H. S., Yoyt D. M., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 386). Константа скорости р-ции (1) ($k = 0{,}8 \cdot 10^{12} \exp(-2500/RT)$ *см³/моль сек*) следует ур-нию для констант скоростей бимолекулярных р-ций. По мнению авторов, отрыв атома O от O_3 молекулой NO осуществляется в один акт, так что брутто-уравнение (1) совпадает с действительным механизмом р-ции. Сравнение величины предэкспоненциального множителя *A* р-ции (1) с *A* ряда газофазных р-ций типа $X + Y = Z + W + \ldots$ (2), обладающих более высокой энергией активации, показывает, что возрастание последней в ряду р-ций типа (2) не сопровождается систематич. изменением величины *A*. Г. К.

57542. Исследования системы перекись водорода — уксусная кислота. Пунгор, Тромплер, Ремпорт, Шулек (Vizgálatok hidrogénperoxid-ecetsav rendszeren. Pungor Ernő, Trompler Jenö, Remportné Horváth Zsuzsa, Schulek Elemér), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 3-4, 363—373 (венг.)

Кинетика образования CH_3COOOH (I) из CH_3COOH (II) и H_2O_2 подчиняется ур-нию $d(CH_3COOOH)dt = k[(H_2O_2)_0 - (CH_3COOOH)]^2$, где $k = k'(CH_3COOH)^2$. Энергия активации равна 14,21 *ккал/моль*, энтропия активации равна 19,92 энтр. ед. Авторы предполагают, что **II** вступает в р-цию в виде димерных молекул. Анализ полученных данных указывает на существование сольватированной H_2O_2, относительное кол-во которого стремится к пределу, выраженному ур-нием: (сольват. H_2O_2) = $^2/_3$ (H_2O_2) (CH_3COOOH). Причину ограниченного образования сольватированной H_2O_2 авторы видят в ассоциации молеул **I** и **II**. В условиях сильного разбавления, высокой т-ры или продолжительного протекания р-ции, когда H_2O_2 может вытеснить **II** из ассоциата, кол-во сольватированной H_2O_2 достигнет предельной величины. Зависимость кол-ва сольватированной H_2O_2 не только от конц-ии **I** и H_2O_2, но и от «предистории» р-ра является дополнительным доказательством существования сольватации в системах надкислота — H_2O_2 (см. также РЖХим, 1956, 626). Э. Н.

57543. Кинетика и равновесия в растворах, содержащих ионы Fe^{2+}, Fe^{3+} и некоторые замещенные гидрохиноны и хиноны. Баксендейл, Харди (Kinetics and equilibria in solutions containing ferrous ion, ferric ion, and some substituted hydroquinones and quinones. Baxendale J. H., Hardy H. R.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 8, 808—814 (англ.)

Путем спектрофотометрич. определения конц-ии хинона (Q) по ходу р-ции обнаружено, что окисление толуол-(I), 2,6-дихлор-(II) и дурогидрохинонов (**III**) Fe^{3+} в р-рах $NaClO_4$ с ионной силой 0,65 следует 1-му порядку по гидрохинону (QH_2) и 2-му порядку по Fe^{3+}. Добавление F^{2+} оказывает заметное тормозящее действие в случае **I** и **II** и практически не влияет на окисление в случае **III**. Изучена р-ция Fe^{2+} + 2,6-дихлорхинон, которая следует 1-му порядку и по Q, и по Fe^{2+}. В предположении, что окисление протекает по механизму $Fe^{3+} + QH_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + QH + H^+$ (1); $Fe^{3+} + QH \rightleftarrows Fe^{2+} + Q + H^+$ (2) определены значения констант при 25°: k_1 для **I**, **II** и **III** 126, 67 и 89 *л/мин моль*; k_3/k_2 для **I** и **II** 0,37 и 0,20; k_4 для **I** и **II** 1,7 и 250,0 *л/мин моль* (k_1, k_2 и k_3, k_4 — константы скоростей прямой и обратной р-ции соответственно для равновесных р-ций (1) и (2). Электрометрически изме-

рена кажущаяся константа равновесия] ($K_{набл}$). Тепловой эффект р-ции окисления, вычисленный по температурной зависимости K(набл.) (21,3 *ккал/моль*) совпадает с величиной (21,7 *ккал/моль*), найденной из значений энергии активации для k_1, k_3/k_2 и k_4. Соотношение $K_{набл} = K/[H^+]^2$, следующее из механизма, наблюдалось в интервале конц-ий к-ты 0,1—0,6 н. При 25° для I, II и III 10^{-9} K равно 2800, 5,0 и 1,8. Г. К.

57544. К кинетике осаждения гидраргиллита из раствора алюмината натрия. Херман (Beitrag zur Kinetik der Abscheidung von Hydrargillit aus Natriumaluminatlösungen. Herrmann E.) Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, **274**, № 1-3, 81—104 (нем.)

Температурная зависимость (30—46°) скорости растворения $Al(OH)_3$ (I) в р-ре NaOH не подчиняется закону Аррениуса. Процессом, определяющим скорость растворения, является отделение молекул с поверхности кристаллич. решетки. После отделения от кристаллич. решетки молекулы она еще долго удерживается силами адсорбции в пограничном слое. На поверхности раздела фаз никогда не происходит насыщения р-ра. При растворении I в NaOH не образуется устойчивого комплекса $[Al(OH)_4]^-$, но существует сильное взаимодействие молекул I с ионами OH. Кинетич. кривые обратного процесса осаждения I из р-ра алюмината Na имеют скачкообразный характер. Р-ры алюмината ведут себя как пересыщ. или переохлажд. системы, в которых молекулы растворены в р-ре NaOH. Кинетика выделения I носит явные признаки процессов зародышеобразования и роста кристаллов. Л. Ч.

57545. Скорости нейтрализации нитропарафинов от C_1 до C_4. Элвинг, Лакриц (Rates of neutralization of C_1 to C_4 nitroparaffins. Elving Philip J., Lakritz Julian), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3217—3219 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 46392) определена константа скорости второго порядка (*л/моль мин*) взаимодействия нитропарафинов с NaOH при 25°: нитрометан 1026; нитроэтан 236; 1-нитропропан 195; 2-нитропропан 16,4; 1-нитробутан 192; 2-нитробутан 8,78. Обратная р-ция в условиях опыта не оказывает существенного влияния на скорость исследованной р-ции. А. Р.

57546. Кинетика и механизм диазотирования. VIII. Шмид (Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VIII. Schmid Hermann), Monatsch. Chem., 1955, **86**, № 4, 668—671 (нем.)

Проведено сравнение скорости нитрозирования неорганич., алифатич. и ароматич. аминов (часть VII, РЖХим, 1955, 28500) с основностью и молекулярной рефракцией аминов, а также обсуждение электростатич. и электрокинетич. эффектов этих р-ций. Энергия активации нитрозирования анилина нитрозилхлоридом в водн. р-ре HCl при 0—25° равна 4700 *кал/моль*. Большую скорость нитрозирования анилина по сравнению с альфатич. аминами автор связывает с дисперсионным эффектом. Л. Ч.

57547. Кинетика и механизм диазотирования. IX. Кинетика диазотирования в азотной и хлорной кислотах. Шмид, Зами (Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. IX. Kinetik der Diazotierung in Salpetersäure und Perchlorsäure. Schmid H., Sami A. F.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 6, 904—911 (нем.)

Кинетика диазотирования анилина в водн. р-рах HNO_3 (0,2—3 *M*) и $HClO_4$ (0,2—4 *M*) подчиняется ур-нию: $d[C_6H_5N_2^+]\ dt = (k_1\ [C_6H_5NH_3^+]\ [HNO_2]^2/ /k_2[H^+] + [C_6C_5NH_3^+]) + \varkappa[C_6H_5NH_3^+]\ [HNO_2]m^2\gamma^2/ /a_{H_2O}$($m$ и γ — молярность и коэфф. активности HNO_3 или $HClO_4$, a_{H_2O} — активность H_2O). Механизм диазотирования рассмотрен в свете предложенной ранее теории. В. С.

57548. Изотопный эффект хлора при реакциях третичного хлористого бутила. Бартоломью, Браун, Лаунсбери (Chlorine isotope effect in reactions of tert-butyl chloride. Bartholomew Rosalie M., Brown F., Lounsbury M.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 10, 979—983 (англ.)

Изучена р-ция *трет*-C_4H Cl (I) с $AgNO_3$ в спирт. р-ре и с NaOH в спиртоводн. р-ре. Глубина превращения определялась гравиметрич. по кол-ву образующегося в ходе р-ции AgCl или NaCl. Сравнением результатов масс-спектрометрич. определений изотопного состава (ИС) AgCl или NaCl (Cl^{35}/Cl^{37}) в пробах, отобранных в начале или в конце р-ции, с ИС AgCl или NaCl в образце, полученном при непрерывном проведении р-ции от начала и до конца, вычислено отношение констант скоростей для изотопных разновидностей: $k^{35}/k^{37}= 1,008$. Поскольку лимитирующей стадией обеих р-ций I + $AgNO_3$ (1) и I + NaOH (2) является диссоциация I на $C_4H_9^+$ и Cl^-, это отношение имеет одну и ту же величину для р-ций (1) и (2). Г. К.

57549. Роль растворителя в химических реакциях. Часть I. Реакция пиридина с иодистым метилом. Падманабхан, Анантакришнан (The role of solvent in chemical reactions. Part I. The reaction between pyridine and methyl iodide. Padmanabhan V. S., Anantakrishnan S. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1954, **A40**, № 3, 132—139 (англ.)

Р-ция пиридина (I) с CH_3J изучена в 95% C_2H_5OH (II) и в ацетоне (III) при 40, 50 и 60°. Глубина превращения определялась титрованием реакционной смеси $AgNO_3$ по ходу р-ции в присутствии эозина в качестве индикатора. Поскольку р-ция оказалась второго порядка, сделан вывод, что ионизация CH_3J в р-ре не является лимитирующей стадией превращения. Энергии активации (E) lg B (B — предэкспонент в *л/моль. сек*) равны E_{II}= 17,82, E_{III}= 11,28 *ккал/моль*; lgB_{II}= =8,41; lgB_{III}= 4,70. Более высокое значение E в случае II, по мнению авторов, обусловлено тем, что между положительно заряженными пиридин-ионами, образующимися в спирте, и положительным полюсом поляризованной молекулы галоид-алкила возникают силы отталкивания, на преодоление которых затрачивается дополнительная энергия. Г. К.

57550. Исследования изотопного обмена между роданом и тиоцианидами, содержащими радиоактивную серу. Сообщение I. Бруно, Санторо (Indagini di scambio isotopicotra solfocianogeno e solfocianuri con zolfo radioattivo. Nota I. Bruno Maria, Santoro Vittoria), Ann. chimica, 1955, **45**, № 2-3, 123—127 (итал.)

Исследована р-ция изотопного обмена между тиоцианидом калия, содержащим S^{35}, и роданом (I) в неводн. 0,1 н. р-рах: в лед. уксусной к-те (II), II + 10% уксусного ангидрида (III) и в ацетоне при 20°. Для выделения I реакционная смесь обрабатывалась льняным маслом, присоединявшим I по двойной связи. В отсутствие III полный обмен происходит в несколько минут, необходимых для разделения компонентов. В р-рах, содержащих III, р-ция быстро протекает лишь на 52±1,4%; затем обмен идет медленно. На основании этого предполагается наличие в подобных р-рах в равновесии двух таутомерных форм ацетилтиоцианида CH_3COSCN и ацетилизотиоцианида CH_3CONCS приблизительно в равных кол-вах. Одна из них способна к быстрому изотопному обмену с I, тогда как участие в обмене другой формы обусловливается ее таутомерным превращением в первую, протекающим с малой скоростью. В. Щ.

57551. **Самоокисление и окисление сернистокислых солей в присутствии ароматических аминов, фенолов и продуктов их гидроксилирования.** Баман, Шривер (Sulfit-autoxydation und -oxydation in Gegenwart von aromatischen Aminen, Phenolen und deren Hydroxylierungsprodukten. Bamann Eugen, Schriever Karl), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 8—9, 413—417 (нем.)

Самоокисление и окисление сульфитов замедляется в присутствии нафтиламинов, их сульфокислот, нафтолов, а также соответствующих производных бензольного ряда вследствие того, что образующийся на первой стадии окисления радикальный ион изомонотионовой к-ты реагирует с этими в-вами и дает, после гидролиза первоначально получающихся сернистокислых эфиров, оксипроизводные, являющиеся ингибиторами. Напр., из нафтионовой к-ты (I) образуется 2-окси-1-аминонафталинсульфокислота-4 (II). Показано, что II или соответственно оксипроизводные аминов, фенолов и т. д. в еще большей мере замедляют самоокисление и окисление сульфитов озоном, чем исходные I или соответственно исходные амины, фенолы и т. д.; это явление объясняется тем, что ионы изомонотионовой к-ты реагируют с II и другими оксипроизводными. Чем больше склонность соединения к переходу в оксипроизводное, тем более эффективно его ингибирующее действие. Г. В.

57552. **Спектр испускания пламен в дальней ИК-области; вращательный спектр радикала OH и определение температуры пламени.** Кетелар, Хас, Хоге, Брукхёйсен (Far infrared emission spectrum of flames. Rotational spectrum of OH-radicals and determination of flame temperatures. Ketelaar J. A. A., Haas C., Hooge F. N., Broekhuijsen R.), Physica, 1955, **21**, № 9, 695—700 (англ.)

С помощью ИК-спектрометра исследованы спектры (400—1500 *см*$^{-1}$) пламен смесей $H_2 + O_2$, $C_2H_2 + O_2$ и H_2 + воздух. Изменением отношения горючее: O_2 менялось отношение [OH] : [H_2O] и, следовательно, отношение интенсивностей полос OH и H_2O. Таким способом удалось выделить систему вращательных полос испускания радикала OH, маскируемую обычно полосами H_2O. Частоты полос OH (431,3; 464,7; 498,5; 531,5; 564,0; 594,5; 653,5 *см*$^{-1}$) совпадают (с точностью до 1 *см*$^{-1}$) с величинами, вычисленными из данных по УФ-спектрам. Тонкая структура полос не разрешается. По распределению интенсивностей в предположении одинаковой вероятности перехода для всех разрешенных переходов найдена вращательная т-ра радикалов OH 2800° K. Р. В.

57553. **Некоторые реакции атомарного водорода в пламенах.** Артур, Таунend (Some reactions of atomic hydrogen in flames. Arthur J. R., Townend D. T. A.), Nat. Bur. Standards Circ. 1954, № 523, 99—110 (англ.)

Обзор работ авторов по исследованию люминесценции CaO с примесью активаторов Mn, Sb, Bi, вызванной рекомбинацией атомов H в диффузионных пламенах H_2. Библ. 13 назв. А. С.

57554. **Распределение интенсивностей ротационных линий OH в пламенах.** Бройда (Distributions of OH rotational intensities in flames. Broida Herbert P.), Nat. Bur. Standards. Circ. 1954, № 523, 23—34 (англ.)

Обзор работ автора (РЖХим, 1953, 6198, 6199). А. С.

57555. **Исследование структуры пламени. III. Отбор газа в пламени пропано-воздушной смеси при низком давлении.** Фридман, Сайферс (Flame structure studies. III. Gas sampling in a low-pressure propane-air flame. Friedman Raymond, Cyphers Joseph A.), J. Chem Phys., 1955, **23**, № 10, 1875—1880 (англ.)

Для подтверждения вывода о двустадийном сгорании в пламени пропано-воздушной смеси (часть II, РЖХим, 1955, 31281) определялась конц-ия CO в пламенных газах на различных расстояниях (x) от светящейся зоны плоского пламени в смеси с соотношением воздух: пропан-30, при давлении $\sim$0,06 *атм*, в горелке диам. 25 *см*, с отбором $\sim$0,1 *см*^{3} газа в 1 сек. С увеличением x конц-ия CO убывает по экспоненциальному закону; полное сгорание CO наступает при $x \approx 2$ *см*. По распределению конц-ии CO по ширине зоны вычислена кривая тепловыделения в пламени. А. С.

57556. **Влияние диаметра сосуда на пределы воспламенения смесей *н*-бутана с воздухом.** Дальме, Дельбурго, Лаффитт (Influence du diamètre du tube sur les limites d'inflammabilité des mélanges de butane normal et d'air. Dalmai Gisèle, m-lle, Delbourgo Ralph, Laffitte Paul), C. r., Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 192—194 (франц.)

Исследование области воспламенения C_4H_{10} в воздухе по давлению и составу при поджигании разрядом конденсатора между Pt-электродами с искровым промежутком 12,8 *мм* проводилось в вертикальных трубах из пирекса длиной 80 *мм* и диам. 17—55 *мм*. За критерий воспламенения принималось распространение пламени по всей длине трубы. На кривой, соответствующей нижнему пределу воспламенения по давлению в зависимости от состава горючей смеси, имеется два максимума, определяющие две области воспламенения. Первая область соответствует бедным смесям, вторая — богатым. С уменьшением диаметра трубы впадина, разделяющая эти области, углубляется до того, что для трубы диам. 17 *мм* получается четыре предела воспламенения при атмосферном давлении. Пределы по давлению для второй области выше, чем для первой. В случае больших диаметров возникает явление турбулизации фронта пламени, вызывающее затруднение при построении кривых. А. Б.

57557. **Об инициировании сферической детонационной волны в газовых смесях.** Фрейвальд, Уде (Über die Initiierung kugelförmiger Detonationswellen in Gasgemischen. Freiwald Heinz, Ude Hans), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 10, 910—913 (нем.)

См. РЖХим 1956, 35377.

57558. **Изучение продуктов, образующихся при горении в угольной дуге в атмосфере различных газов.** Брайлс (A study of the products produced when an electric carbon arc is burned in the presence of several different gases. Briles George), Trans. Kansas Acad. Sci., 1955, **58**, № 3, 321—323 (англ.)

57559. **Классическая теория диффузии и окисление металлов.** Гулбрансен (Classical theory of diffusion and the oxidation of metals. Gulbransen Earl A.), Ann. N.Y. Acad. Sci., 1954, **58**, Art 6, 830—842 (англ.)

Рассматриваются возможные механизмы окисления металлов с различными структурами и с различными дефектами кристаллич. решетки окисла, а также вывод параболич. кинетич. ур-ния (по Мотту). Рассчитанные по этому ур-нию абс. скорости окисления Ni хорошо согласуются с эксперим. данными. Окисление Co, по мнению автора, протекает по более сложному механизму. А. Ш.

57560. **Кинетика реакции водорода с цирконием.** Белл, Клиленд, Маллетт (Kinetics of the reaction of hydrogen with zirconium. Belle Jack, Cleland B. B., Mallett M. W.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 5, 211—214 (англ.)

При атмосферном давлении и 250—425° манометрически изучена кинетика р-ции H_2 с Zr высокой чистоты. Показано, что р-ция протекает по параболич. закону (константа скорости k прямо пропорциональна корню квадратному из давления H_2). Найдены значения $k = 2{,}3 \cdot 10^5 \exp(-17\,200/RT)$ [*мл/см*^{2}]^2/*сек* и энергия активации 17 200±200 *кал/моль*. См. также РЖХим, 1956, 28525. А. Ш.

57561. Механизм реакции водорода с цирконием. I. Роль оксидных пленок, предварительной обработки и окклюдированных газов. Гульбрансен, Андру (Mechanism of the reaction of hydrogen with zirconium. I. Role of oxide films, pretreatments, and occluded gases. Gulbransen E. A., Andrew K. F.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 7, 348—353 (англ.)

С помощью чувствительных микровесов изучалась кинетика р-ции H_2 с Zr высокой чистоты. Показано что при 150° и давл. 24 *мм* рт. ст. Zr, покрытый пленкой окиси, образованной при комнатной т-ре, реагирует с H_2 очень медленно и с индукционным периодом. При тех же условиях аналогичные образцы, предварительно прогретые в вакууме при т-ре >500° в течение 1 часа, реагируют в ~7700 раз быстрее и без периода индукции. Условия получения и природа оксидных пленок сильно влияют на скорость их взаимодействия с H_2. Небольшие кол-ва растворенных в Zr O_2 или N_2 мало влияют на скорость реакции при 150°. Предложен механизм взаимодействия металлов с H_2, учитывающий роль поверхностных пленок (оксидных и др.), и дана интерпретация явлений окклюзии газов металлами. А. Ш.

57562. Реакции типа $A_{тв.} + B_{газ.} \rightleftarrows AB_{тв.}$, Сообщения I, II. Хюттиг (Der Reaktonstypus A starr + B gasförmig ⇄ AB starr. I, II Mitteilungen. Hüttig Gustav F.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 1, 98—119; № 2, 365—386 (нем.)

57563. Реакции между твердыми веществами. Об образовании алюмината цинка из окиси цинка и окиси алюминия и образовании медно-никелевых сплавов из порошков меди и никеля. Хюттиг, Вёрль, Вейтцер (Ein Beitrag zu den Reaktionen zwischen festen Stoffen. Über die Bildung von Zinkaluminat aus Zinkoxyd und Aluminiumoxyd und die Bildung von Kupfer/Nickellegierungen aus Gemischen von Kupfer- und Nickelpulvern. Hüttig G. F., Wörl H., Weitzer H. H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1—6, 207—216 (нем.)

На примере р-ций $ZnO + Al_2O_3 \rightarrow Zn(AlO_2)_2$ (1) и $xCu + yNi \rightarrow CuxNiy$ (2) показано, что при постепенном повышении т-ры нагревания смеси двух порошков, способных взаимодействовать по схеме: $A_{тв.} + B_{тв.} \rightarrow AB_{тв.}$ первой стадией р-ции является диффузия компонента с более подвижной решеткой к поверхности зерен другого компонента. Существование указанной промежуточной стадии для р-ции 1 доказано с помощью эманационного метода с введением RaTh в одной серии опытов в ZnO, в другой — в Al_2O_3, для р-ции 2 — с помощью ферромагнитного метода с нанесением на сошлифованную поверхность образцов высокодисперсной суспензии Fe_3O_4 в магнитном поле. М. С.

57564. Физика и химия автотермической реакции между железом и перманганатом калия. Хилл (The physics and chemistry of a self-sustained reaction between iron and potassium permanganate. Hill R. A. W.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A226**, № 1167, 455—471 (англ.)

57565. «Мембратимная» реакция как метод обнаружения образования соединений. Мёнх (Die Membratimreaktion als Methode sur Feststellung von Verbindungsbildungen. Mönch Günther Christian), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 23, 550—551 (нем.)

Если на твердую поверхность нанести испарением в вакууме последовательно 2 в-ва, напр. Ag и Te, то образование различных смесей, соединений или модификаций при взаимной диффузии этих в-в друг в друга можно установить электронографич. методом или по изменению термо-э. д. с. между двумя слоями при их взаимодействии (РЖХим, 1955, 5227). Эти р-ции, постепенно распространяющиеся в пространстве, автор называет «мембратимными» [membratim (лат.) — почленно]. О. К.

57566. Об «активных центрах» на металлических поверхностях. Ямагуки (On the «active centers» found on metal surfaces. Yamaguchi Shigeto), J. Colloid. Sci., 1955, **10**, № 2, 189—193 (англ.)

С помощью электронно-микроскопич. метода оксидных реплик показано, что на поверхности монокристаллов Ni, Fe и сплава пермаллой (81,5% Ni), протравленных р-ром Br в CH_3OH, превалируют правильно ориентированные октаэдрич. фигуры травления и наиболее часто встречаются плоскости (111). На это же указывают и электронографич. данные. Окисные пленки на ребрах и углах тоньше (толщина ~100 А), чем на гранях кристаллов (толщина ~ 300 А). На основании этого автор считает, что хим. активность кристаллич. граней в 3 раза превышает активность углов и ребер кристаллов. Площадь активной зоны, рассчитанная по электронным микрофотографиям травленой поверхности, составляет ~80% от всей поверхности. С. Я.

57567. Изменения полупроводимости тонких пленок закиси меди при адсорбции кислорода. Дерри, Гарнер, Грей (Variations par adsorption d'oxygène de la semi-conductivité de films minces d'oxyde cuivreux. Derry R., Garner W. E., Gray T. J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 11-12. 670—677 (франц.)

Доклад на конференции по структуре и текстуре катализаторов (Париж, 1954 г.). А. Ш.

57568. О роли диффузии в катализе. Ван (On the role of diffusion in catalysis. Wang Jui H.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1115—1116 (англ.)

Автор выводит ур-ние для числа молекул в-ва (n), превращенных в единицу времени на одну молекулу катализатора; для р-ций, не лимитированных диффузией, это ур-ние имеет вид: $n = 4\pi r_0^2 (k' c_\infty / 1 + C_\infty / k)$, а для р-ций, лимитированных диффузией: $n = 4\pi r_0 D_{12} (N/1000)c$, где r_0 — радиус частицы катализатора, D_{12} — относительный коэфф. диффузии молекул в-ва и частиц катализатора, k и k' константы, c_∞ конц-ия в-ва при $r_0 \rightarrow \infty$. Сопоставляя полученные из этого ур-ния значения констант скоростей с опытными данными, автор указывает, что практически все описанные в литературе р-ции, лимитируемые диффузией, являются гетерогенными. Изучение изотопного эффекта при каталитич. разложении р-ров $HO^{16}O^{16}H$ и $HO^{16}O^{18}H$ в присутствии суспензии MnO_2 или $Fe(OH)_3$ показало, что с увеличением размеров частиц MnO_2 при старении суспензии величина кинетич. изотопного эффекта уменьшается, что, по мнению автора, находится в согласии с выведенными ур-нием и свидетельствует о переходе процесса в диффузионную область. В случае $Fe(OH)_3$ этого эффекта не наблюдается, что объясняется изменением каталитич. свойств осадков $Fe(OH)_3$ при их старении. Полученные результаты автор считает указанием на то, что кинетика гетерог. и гомог. каталитич. р-цией может быть выражена единым ур-нием. О. К.

57569. **Порошковые электроды и их применение в работах по исследованию катализаторов. Томасси** (Elektrody proszkowe i ich zastosowanie do badan had kontaktami. Tomassi W.), Przem. chem., 1953, **9**, № 12, 603—605 (польск.; рез. русс., англ.)

Для исследования свойств катализаторов рекомендуется применение порошковых электродов в виде полуэлементов, состоящих из металлич. проволоки, погруженной в раздробленное в мелкий порошок в-во, помещенное в пробирке и пропитываемое р-ром. Р-р проникает в пробирку через небольшое отверстие в ее стенке из широкого сосуда, в который пробирка погружена. При опускании в р-р, находящийся в сосуде, такой же металлич. проволоки между обеими проволоками возникает разность потенциалов, по величине которой можно судить о способе приготовления и каталитич. активности отдельных образцов порошков. Получены практич. данные для ряда катализаторов: Ni Ренея (при электродах из никелированной Pt в 0,1 *M* спирт. р-ре $NiCl_2$ э. д. с. доходила до 450 *мв*), Cu Ренея (при электродах из омедненной Pt и омедненной Cu в 0,5 *M* р-ре KCl э. д. с. имела значения 90—130 *мв*), Co-контакт Фишера — Тропша (при Pt-электродах в 0,5 *M* р-ре KCl, э. д. с. достигала 1 *в*) и др. Как правило, менее каталитически активные образцы дают более низкую э. д. с. Постоянное значение э. д. с. обычно устанавливается спустя 24 часа после начала работы элемента. Отмечено, что в-ва, отравляющие катализатор, не влияют на значение э. д. с. при введении их в р-р. Зависимость потенциала порошкового электрода от конц-ии р-ра подчиняется ур-нию Нернста. В. Л.

57570. **Потенциометрическое исследование одного из контактов А. Краузе. Фронцкевич** (Potencjometryczne badanie jednego z kontaktòw A. Krausego. Frąckiewicz A.), Przem. chem., 1956, **12**, № 1, 41—42 (польск.; рез. русс., англ.)

Показано, что в стандартном р-ре KCl в этаноле электрохим. потенциал порошкообразного контакта Краузе, состоящего из $Zn(OH)_2$ с нанесенным на нее Co^{2+}, заметно отличается от потенциала чистой порошкообразной $Zn(OH)_2$. Автор считает пределом чувствительности метода обнаружение $3 \cdot 10^{-5}$ *г* ионов Co^{2+} на электроде. А. Ш.

57571. **Ионообменные смолы как носители для катализаторов. Мариани, Спинелли** (Resine scambiatrici come supporto di catalizzatori. Mariani Eugenio, Spinelli Francesco), Ann. chimica, 1955, **45**, № 11, 887—899 (итал.)

Исследовалась активность Pb, нанесенного на ионообменные смолы, при гидрогенизации водн. р-ров малеиновой к-ты при 20° и начальном давл. H_2 3,5 *атм*. Катионообменные смолы: сульфокислотная (**I**) и карбоксильная (**II**), вносились в р-р $Pd(NO_3)_2$. При pH образующейся среды выше 6,3 происходил гидролиз и выпадение $Pd(OH)_2$. Pd фиксировался на поверхности смолы вследствие ионного обмена и физ. адсорбции. Ионный обмен **I** и **II** с $Pd(NH_3)_2Cl_2$ происходил при всех значениях pH. В водн. среде исследованы различные условия восстановления до металлич. Pd под действием HCOOH, HCOONa, CH_2O и др. Анионообменные смолы легко обрабатывались K_2PdCl_6 и легко восстанавливались разбавленными HCOOH и HCOONa. Активность всех изучавшихся катализаторов возрастает с увеличением их поверхности и пористости и достигает активности общеупотребительных для этой р-ции катализаторов. Порядок р-ции изменяется от нуля до единицы в зависимости от активности катализаторов. С. С.

57572. **Обмен водорода с дейтерием на поверхностях меди, серебра, золота и сплавов. Миковский, Будар, Тейлор** (Hydrogen-deuterium exchange on copper, silver, gold and alloy surfaces. Mikovsky Richard J., Boudart Michel, Taylor Hugh S.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3814—3819 (англ.)

Изучен обмен H_2 с дейтерием на различных поверхностях; найдены следующие значения энергии активации (*E*): на Cu-фольге 17,0 *ккал/моль* при 370—450°; на Ag-фольге 16,5 при 400—460°; на гранулированном Hg 6,0—10,8 при 130—300°; на Ag + 0,64% Cu + + следы Ni 11,0 при 70—220°; на Ag + 0,69 ат. % Pb 29,2 при 370—450°; на Au-фольге 13,9 при 330—450°; на MgO 19,4 при 100—125°; на MgO + 1 мол. % Ag 18,3 при 70—100°; на стекле 17,0 *ккал/моль* при 370—450°. Полученные значения *E* близки к *E* дегидрирования HCOOH, наблюдавшимся другими исследователями (Schwab G. M., Trans. Faraday Soc., 1936, **42**, 689; Rienäcker G., Sarry B., Z. anorg. Chem., 1948, 257, 41). Авторы считают, что активность металлов побочной подгруппы 1-й группы вызывается *d* — *s* электронным переходом в металле. Pb, как непереходный металл, повышает *E* обмена в сплаве Ag + 0,69% Pb по сравнению с чистым Ag. О. К.

57573. **Кинетика гетерогенного пара-орто-превращения водорода. Сандлер** (The kinetics of the heterogeneous parahydrogen conversion. Sandler Y. L.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 12, 2243—2244 (англ.)

Выведено соотношение между наблюдаемой энергией активации гетерог. р-ции *E* и «истинной» энергией активации E_s, вычисленной с учетом числа адсорбированных молекул и доли покрытия поверхности. Если объем газа постоянен и кол-во адсорбированного газа относительно мало, то $E = E_s - (n_k Q - RT)$ (1), где n_k — кажущийся порядок р-ции, *Q* — изостерная теплота, *R* — газовая постоянная. Для пара-орто-превращения H_2 на W (РЖХим, 1954, 10 288) $E_s + RT \geq Q$, откуда, пользуясь (1), автор рассчитывает: $n_k > 0{,}7$; экспериментально для n_k получены значения $0 < n_k < 0{,}3$. Причина этого расхождения не выяснена. А. Ш.

57574. **Спекание катализатора конверсии водяного газа. Хогсхген, Звитеринг** (Sintering of a water gas shift catalyst. Hoogschgen J., Zwietering P.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 12, 2224 (англ.)

Экспериментальные данные, полученные при нагревании до 510—550° в течение 3—648 час. 18 образцов катализаторов конверсии водяного газа (типа Fe_2O_3—Cr_2O_3), подтверждают выведенную авторами зависимость величины поверхности *A* катализатора от длительности τ спекания и т-ры *T*: $1/A^n - 1/A_0^n = k\tau \exp(-E/RT)$, где A_0 — начальное значение *A*. Найдена энергия активации спекания 65 000 *ккал/моль*. А. Ш.

57575. **Гидрокрекинг этана на железных катализаторах с добавкой и без добавки щелочи. Чимино, Будар, Тейлор** (Ethane hydrogenation-cracking on iron catalysts with and without alkali. Cimino Alessandro, Boudart Michel, Taylor Hugh), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 9, 796—800 (англ.)

В статич. условиях при 177—284° изучен гидрокрекинг этана на плавленых железных катализаторах, типа аммиачного с добавками и без добавок щелочи, а также на Ni. Скорость р-ции $w = kp^n_{C_2H_6}P^s_{H_2}$. Получены значения энергии активации (*ккал/моль*, первая цифра), *n* (вторая цифра) и *s* (третья цифра): для чистого Fe 25,6; 1,0; —0,7; для Fe с добавкой 0,05% K_2O 25,2; 0,9; —0,7; для Fe + 0,06% Li_2O 21,0; 0,8; —0,4; для Fe + 0,7% K_2O 19,3; 0,7, 0,3; для Fe, прокаленного после погружения в р-р KOH, 20,1, —0,6; 0,1. Предположено существование равновесия C_2H_6 ⇄

$\rightleftarrows C_2H_x$ (адс) + (3—$x/2$). Лимитирующей стадией, по мнению авторов, является разрыв связи C — C и образование радикалов CH_y и CH_z на поверхности. Применяя ур-ния ленгмюровской кинетики, авторы находят: $s = 1 - n\ (3 - x/2)$. Для Ni $x = 0$; для Fe с малым содержанием щелочи $x = 2$, с большим содержанием щелочи $x = 4$, т. е. добавка щелочи к Fe уменьшает его дегидрирующую активность. О. К.

57576. **Кинетика дегидрогенизации бутанола-2 над никелем. Баландин А. А., Клабуновский Е. И.,** Докл. АН СССР, 1954, **98,** № 5, 783—786; Поправка, Докл. АН СССР, 1955, **100,** № 6, 1036

В проточной системе при 328—389° изучена кинетика дегидрогенизации бутанола-2 в паровой фазе на Ni-катализаторе. Константы скорости определены из кинетич. ур-ния для каталитич. мономолекулярных р-ций в потоке (Баландин А. А., Ж. общей химии, 1942, **12,** 153, 160). По определенным кинетич. методом относительным адсорбционным коэфф. продуктов р-ции вычислена истинная энергия активации дегидрогенизации бутанола-2 9900 *кал/моль*. А. Ш.

57577 К. **Химическая кинетика возбужденных состояний. Лейдлер** (Chemical kinetics of excited states. Laidler Keith James. Oxford, 1955, 180 pp., 4.80 doll.) (англ.)

57578 Д. **Влияние точек перехода второго рода на химическую реакционность. Нюри** (Influence des points de transformations du second — ordre sur la réactivité chimique. Nury Georges. Thès Ing.-doct. Strasbourg, 1955, 97 ff., ill., Miltigr., Bibliogr., France, 1955, **144,** № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 163 (франц.)

57579 Д. **Обменные реакции между твердым сульфатом стронция и его ионами в растворах кислот и солей. Уитни** (The exchange reaction between strotium sulfate solid and its ions in acid and salt solutions. Whitney Ellsworth Dow. Doct. diss., New York Univ., 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15,** № 6, 944 (англ.)

57580 Д. **Кинетика восстановления метаванадата марганца в шпинель ванадина марганца и окисление этой последней в метаванадат марганца. Фриче** (Über die Kinetik der Reduktion von Manganmetavanadat zu Manganvanadinspinell und dessen Oxydation zum Manganmetavandat. Fritsche Wolfgang. Diss Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B,** № 19, 1367 (нем.)

См. также: Реакционная способность и строение 57897, 57898, 57900, 57204. Кинетика и механизмы р-ций 57476, 57582, 57885, 58279, 58280—58283, 58285—58289, 58291—58294, 58296, 58297, 58300, 58315. Гетерогенный катализ: адсорбция 57688, 57689; неорг. кат. 58619; орг. катализ 57932, 58036, 59146, 59153, 59223, 59259, 59263, 59270, 59294. Топохимия 58608. Катализаторы 58061, 58607, 58609, 58618, 58620, 59142, 59148, 59150—59152, 59187, 59216—59219, 59266, 59267, 59386, 60385, 60386, 60535, 60536

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

57581. **Сплошное ультрафиолетовое излучение благородных газов в вакууме. Кенти** (Continuous radiation from the rare gases in the vacuum ultraviolet. Kenty Carl), J. Chem. Phys., 1954, **22,** № 8, 1466—1467 (англ.)

При пропускании тока высокой частоты через эвакуированную трубку, содержащую 60—120 *мм* рт. ст. Xe, возникает радиация (Р), вызывающая люминесценцию фосфора Zn_2SiO_4— Mn и абсорбируемая O_2. При давлении Xe в трубке ниже 1 *мм* рт. ст. Р отсутствует. В случае Kr возникает Р с $\lambda < 1800$ A. Используя в качестве индикатора термолюминесцентный фосфор $CaSO_4$— Mn, реагирующий лишь на Р с $\lambda < 1300$ A, автор обнаружил отсутствие термолюминесценции (ТЛ) в случае Xe, очень слабую ТЛ для Kr и He и сильную ТЛ для Ar (повидимому, в области $1066 < \lambda < 1300$ A) и Ne ($746 < \lambda < 1300$ A). Г. К.

57582. **Рекомбинация свободных радикалов при фотолизе ацетона. Налдретт** (Free radical recombination in the photolysis of acetone. Naldrett S. N.), Canad. J. Chem., 1955, **33,** № 5, 750—754 (англ.)

Проводилось облучение (λ2537) ацетона при комнатной т-ре в присутствии $(CH_3CO)_2 = 1 = C^{14}$ (I). По найденному в ацетоне кол-ву C^{14} сделано заключение, что квантовый выход первичного фотопроцесса $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$ близок к 1 и что малый суммарный квантовый выход разложения ацетона (0,2) является следствием рекомбинации метильного и ацетильного радикалов. Описан синтез I. Л. П.

57583. **Фотоизомеризация циклооктатетраена. Танака** (シクロオクタテトラエン (C. O. T.) の光異性化反應. 田中郁三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75,** № 1, 100—103 (япон.)

При облучении светом Hg-лампы циклооктатетраена (I) обнаружено фотохим. разложение (ФР) I с образованием бензола и ацетилена, а также фотоизомеризация (ФИ) I с образованием стирола. Квантовый выход для ФР равен ~0,1, а для ФИ ~ 0,004. Наблюдались полосы поглощения продуктов р-ции, природу которых не удалось установить. Введение в реакционную систему свободных радикалов CH_3, получавшихся из ацетона под действием УФ-облучения или путем термич. разложения, не оказывало влияния на ФИ I в стирол.

Chem. Abstrs, 1954, **48,** № 9, 4984a Masaij Kubo.

57584. **Кинетика фотостационарного состояния. Хейдт** (Photostationary state kinetics. Heidt Lawrence J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76,** № 23, 5962—5968 (англ.)

При р-ции активированного радиацией 2537A уранил-иона с метанолом в водн. р-ре обнаружено присутствие промежуточного продукта U(5+), диспропорционирующего с образованием U(4+) и U(6+). Конц-ия U(4+) по ходу р-ции определялась иодометрич. титрованием и спектрофотометрически (λ 6500 A). По прекращении облучения р-ция останавливается не сразу, U(4+) продолжает образовываться из накопившегося в течение р-ции стационарного кол-ва U(5+). Энергия активации термич. диспропорционирования U(5+) равна 17,3 *ккал/моль* в р-ре перхлората с ионной силой 1 при pH 1. Энтропия образования активированного комплекса в том же р-ре при 25° равна +8,3 энтр. ед. Г. К.

57585. **Фотохимический распад перекиси бензоила в этаноле. Эпстейн** (The photochemical decomposition of benzoyl peroxide in ethanol. Epstein Lawrence M.), Dissert. Abstrs, 1955, **15,** № 7, 1177 (англ.)

При распаде перекиси бензоила в 95%-ном C_2H_5OH под действием света 313 *мμ* при 30° образуются бензойная к-та, бензол и ацетальдегид. Квантовый выход р-ции 20. Р-ция ингибируется большим избытком ароматич. соединений и малыми кол-вами, гидрохинона, резорцина, J_2 и O_2 и ускоряется альдегидами и водой. Автор предлагает механизм р-ции, включающий ста-

дии взаимодействия бензоатных радикалов с р-рителем и радикалов р-рителя с перекисями. З. М.

57586. Фототропия анилов, исследованная на примере салициляль-*м*-толуидина. Линдеман (Die Phototropie der Anile, untersucht am Salicylalm-toluidin. Lindemann Gundolf), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil 2, № 1-12, 347—386 (нем.)

Исследованы фототропное превращение устойчивой в темноте желтой формы (*A*) кристаллич. салициляль-*м*-толуидина (I) в красную форму (*B*) при облучении светом $\lambda = 3650$ A, а также обратная темновая р-ция. С помощью калиброванных по термоэлементу фотоэлементов в спец. отражающей сфере измерялась энергия падающего на тонкий слой **I**, проходящего и отраженного света (1-й способ) или падающего на толстый слой и отраженного света (2-й способ). Измерения кол-ва красной формы производилось спектрофотометрически при $\lambda = 5461$ A. Квантовый выход равен ~ 100; кинетика р-ции выражается ур-нием $dn_B/dt = \varphi_0 I_{абс} (1 - n_B)F/N$, где n_B— относительная конц-ия формы *B*, φ_0— квантовый выход в момент, когда $n_B = 0$, $I_{абс}$— интенсивность поглощенного слоем света, *N* — общее число молекул в слое и *F* является функцией кол-ва уже превращенных молекул **I**, согласно ур-нию $\varphi = \varphi_0 F\ (1 - n_B)$. Темновая р-ция протекает по ур-нию 1-го порядка с энергией активации порядка 25 *ккал/моль*. Изменение окраски является следствием разрыва внутримолекулярных водородных связей с одновременным образованием межмолекулярных, что и обусловливает возможность цепной р-ции. Н. С.

57587. Фотовольтаические ячейки и их возможное применение как мощных преобразователей солнечной энергии. Тривич (Photovoltaic cells and their possible use as power converters for solar energy. Trivich Dan), Ohio J. Sci., 1953, **53**, № 5, 300—314 (англ.)

57588. Флуоресценция паров биацетила при 4358A. Кауард, Нойс (The fluorescence of biacetyl vapor at 4358A. Coward Nathan A., Noyes W. Albert, Jr), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 7, 1207—1210 (англ.)

Эффективность флуоресценции (Ф) паров биацетила (**I**), возникающей при облучении радиацией 4358A, не зависит от интенсивности облучения, почти не зависит от давления **I** и падает с ростом т-ры, причем в интервале между 60 и 100° происходит переход от одного типа температурной зависимости к другому. Обнаружено сильное гасящее действие O_2 на **ФI**, падающее с ростом т-ры, тогда как изобутилен практически не гасит Ф. Наблюдалась зеленая и голубая составляющие **Ф**, интенсивности которых относятся приблизительно как 25 : 1. Сильное отличие изученной **Ф** от Ф, возбуждаемой радиацией 3660A, авторы связывают с различием фотохимич. поведения **I** в обоих случаях. Предложен возможный механизм **Ф**. Г. К.

57589. Механизм тушения флуоресценции. Кортюм, Вильский (The mechanism of quenching of fluorescence. Kortüm G., Wilski H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1620—1623 (англ.)

Обсуждаются причины расхождения результатов измерений тушения флуоресценции красителей в р-ре и в адсорбированном состоянии на фильтровальной бумаге (Weber, Lokar, Trans. Faraday Soc., 1948, **44**, 959) с результатами Кортюма и др. (Kortüm и др., Z. phys. Chem., 1952, **200**, 293). В. Е.

57590. Падение эффективности флуоресценции органических веществ при облучении частицами и фотонами. Блэк (The decay in fluorescence efficiency of organic materials on irradiation by particles and photons. Black F. A.), Phylos. Mag., 1953, **44**, № 350, 263—267 (англ.)

Эффективность флуоресценции антрацена (**I**), нафталина (**II**), терфенила (**III**), стильбена (**IV**), пирена (**V**), дифенилацетилена (**VI**), ZnS-Ag (**VII**) и $CaWO_4$ (**VIII**) при облучении α-частицами с энергией ~ 3 *Мэв* (от Pb^{210}-источника) падает в ходе облучения согласно ур-нию $L = 1/1 + AN$ (*L* — интенсивность флуоресценции при постоянной интенсивности облучения, *N* — число α-частиц, адсорбированных 1 *см*^{2} поверхности в-ва, *A* — постоянная). Для $A \cdot 10^{12}$ получены следующие значения: **I** 20, **II** 15, **III** 4,7, **IV** 3,7, **V** 2?, **VI** 0,8, **VII** и **VIII** $< 0{,}1$. Вычислены величины энергии, приносимой частицами, которая должна поглотиться в 1 *см*^{3} в-ва близ поверхности, для того чтобы эффективность флуоресценции уменьшилась вдвое. Г. К.

57591. Фосфоры — красители. V. Эффект предвозбуждения фосфоров-красителей. Ямомото (色素燐光體の研究. 第5報. 色素燐光體の前照射効果について. 山本大二郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 512—521 (япон.)

Изучен эффект предвозбуждения (ЭП) светящихся красителей, центрами фосфоресценции которых являются красители: 2,8-диаминоакридин (**I**), акридиновый желтый (**II**), акридиновый оранжевый и кристаллич. фиолетовый. При использовании в качестве основы лимонной или янтарной к-т, глюкозы, желатины или фильтровальной бумаги наблюдался отрицательный ЭП. Для **I** и **II** наблюдался положительный ЭП при адсорбции на поверхности в больших конц-иях. Поскольку при отрицательном ЭП параллельно имело место обесцвечивание красителя, это отнесено за счет фоторазложения последнего. Положительный ЭП, по-видимому, связан с полимеризацией или аггломерацией на поверхности. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 46161.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8057 Masaji Kubo

57592. Образование свободных радикалов в процессах фото- и радиационной полимеризации. Медведев (Formation de radicaux libres dans les processus de photopolymérisation et de polymérisation radiochimique. Medvedev S. S.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 9, 677—688 (франц.)

Обзор работ, выполненных в лаборатории автора (РЖХим, 1956, 445, 46482 и др.). Х. Б.

57593. Последовательное возбуждение электронами с низкой энергией. Общий принцип. Бертон, Маги (Successive excitation by low-energy electrons: general principle. Burton Milton, Magee John L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2194—2195 (англ.)

Рассмотрено действие на молекулы свободных электронов со средней энергией, меньшей, чем энергия электронного возбуждения этих молекул, необходимого для их разложения. При последовательном попадании нескольких электронов в одну молекулу они могут последовательно переводить ее на все более высокие электронные уровни и таким образом сообщить ей энергию, достаточную для распада. Для этого необходимо, чтобы промежуток времени между двумя последовательными попаданиями таких электронов был бы меньше, чем время обратного перехода молекулы на более низкий уровень. В. К.

57594. Изучение разрыва связи при распаде RaD в тетраметилсвинце. Эдуардс, Дей, Оверман (Studies of bond rupture in the decay of Rad as tetramethyl lead. Edwards R. R., Day J. M., Overman R. F.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 9, 1555—1558 (англ.)

Изучен разрыв связи в тетраметилсвинце, вызванный β-распадом Pb^{210} (RaD) в р-ре и газовой фазе. Характер

кажущего разрыва связи в конденсированных системах не согласуется с концентрационной зависимостью, следуемой из клеточной гипотезы. Результаты в газовой фазе совпадают с таковыми для р-ра, указывая на отсутствие разрыва связи при процессах β-распада и внутренней конверсии. Указывается что разрыв связи может быть результатом вторичных процессов с участием соседних атомов. М. П.

57595. Радиолиз жидкого *н*-гексана и растворов антрацена в *н*-гексане. Кренц (Radiolysis of liquid *n*-hexane and soltuions of anthracene in *n*-hexane. Krenz F. H.), Nature, 1955, **176**, № 4493, 1113—1114 (англ.)

При действии γ-излучения Co^{60} на *н*-C_6H_{14} образуются H_2, CH_4, C_2H_6 и ненасыщ. жидкие углеводороды в кол-ве прямо пропорциональном энергии, поглощенной *н*-C_6H_{14}: $G_{H_2} = 4{,}89 \pm 0{,}2$, $G_{CH_4} = 0{,}41 \pm 0{,}1$, $G_{C=C} = 4 \pm 2$, $G_{C_2H_6} = 0{,}69 \pm 0{,}1$. Общий выход радикалов на 100 *эв* = 12. При радиолизе р-ров антрацена (А) в *н*-C_6H_{14} (конц-ия А не $>$ 10^{-3} *M*) в спектре поглощения р-ра появляется новая область поглощения между 200 и 280 *мμ*, что связывается автором с появлением соединений типа диантрацена. Кол-во А, исчезающее при поглощении р-ром 100 *эв* энергии γ-излучения, выражается зависимостью $G_{-A} = 3{,}6\ 3 \cdot 10^3\ [A] / 1 + 3 \cdot 10^3\ [A]$. В. К.

57596. Химическое состояние F^{18}, получающегося при облучении фторобензола быстрыми нейтронами. Эйтен, Кох, Коммандёр (The chemical state of F^{18} from the fast neutron irradiation of fluorobenzene. Aten A. H. W., Jr, Koch Beatrix, Kommandeur J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5498—5499 (англ.)

При облучении C_6H_5F, насыщ. HF, быстрыми нейтронами 64% образующегося F^{18} получается в виде неорганич. продуктов. Доказывается, что введение HF (носителя) не влияет на распределение F^{18} между продуктами облучения. Горячие атомы F^{18} заметно не реагируют с Au-фольгой. Результаты работы сравниваются с литературными данными по аналогичным р-циям (РЖХим, 1955, 1794; 1956, 54010) Б. К.

57597. Свет, испускаемый водной средой при облучении α-частицами. Браун, Миллер (On the light emitted during the irradiation of aqueous media with α-particles. Brown L. O., Miller N.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1623—1632 (англ.)

Из факта отсутствия заметного излучения света при облучении воды или паров воды *α*-частицами Po^{210}, а также из результатов исследования зависимости интенсивности свечения водн. р-ра салицилата Na от конц-ии при облучении *α*-лучами делается вывод, что большая часть энергии *α*-частиц, которая не используется на ионизацию, затрачивается на возбуждение молекул воды, причем молекула переходит в низшее возбужденное синглетное состояние. Переход в это состояние приводит к диссоциации (или к предиссоциации) молекулы H_2O, повидимому, на атом H и радикал OH. Вероятность выхода радикалов в объем р-ра в этом случае больше, чем для радикалов, возникших в результате актов ионизации. В. К.

57598. О теории скрытого изображения. Ляликов К. С., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 1, 56—59

Обзор. Библ. 7 назв. А. Х.

57599. Об идентичности двух стадий образования скрытого изображения при действии заряженных частиц и видимого света. Богомолов К. С., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 1, 6—9

Исследован эффект Гершеля при действии ИК-лучей на рентгенопленки, предварительно экспонированные либо в рентгеновских, либо в видимых лучах при следующих т-рах первой (актиничной) и второй (ИК) экспозиций соответственно: а) +20°, +20°; б) +20°, —186°, в) —186°, —186° (без промежуточного подогрева); г) —186°, —186° (с промежуточным подогревом). Эффект Гершеля наблюдается только в случаях (а) и (b) как для видимых, так и для рентгеновских лучей. На основании литературных данных (Webb J. H., Evans C. H., J. Opt. Soc. America, 1938, 28, 249) сделан вывод, что как в случае света, так и в случае ионизирующих излучений образование скрытого изображения проходит через стадии захвата центрами светочувствительности медленных электронов и дальнейшей рекомбинации этих электронов с ионами Ag^+. При низкой т-ре протекает лишь 1-я стадия. А. Х.

57600. Количественные исследования фотографического действия электронов различных энергий. I. Экспериментальное исследование электронной чувствительности эмульсий с переменной степенью созревания. Богомолов К. С., Добросердова Е. П., Жарков В. Н., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 1, 19—22

Исследовано влияние продолжительности 2-го созревания на чувствительность эмульсии *S* к действию электронов с энергиями 20—90 *кэв*. *S* выражалась в единицах почернения на 10^{-10} *к*. Характеристики эмульсии: толщина сухого слоя 39 μ, его плотность 1,84, конц-ия галоидного Ag 0,40, средний радиус непроявленного зерна 0,80 μ. *S* возрастает с увеличением степени созревания, причем скорее для слабо ионизующих электронов (90 *кэв*), чем для сильно ионизующих (20 *кэв*). При длительном созревании *S* достигает предела, который выше для сенсибилизированной эмульсии, чем для несенсибилизированной. При очень малых степенях созревания S_{90}/S_{20} стремится к постоянному значению. В результате оптимального созревания отношение S_{90}/S_{20} возрастает в 3—4 раза, т. е. практич. значение такого способа повышения избирательного действия сильного или слабого излучения невелико. А. Х.

57601. Механизм химической сенсибилизации солями золота. II. Штейгман (Sur le mécanisme de la sensibilisation chimique par les sels d'or (II). Steigmann Albert), Sci. et inds photogr., 1955, **26**, № 12, 472—473 (франц.)

Исследованы свойства хим. сенсибилизатора — комплекса ионов Au^+ с 4-карбокситиазолидином (I). Водн. р-р I (pH ≈ 8,5) устойчив при комнатной т-ре и очень медленно восстанавливается при кипячении. При pH ≈ 8 ионы J^- восстанавливают I значительно скорее, чем ионы Br^-, которые лишь весьма слабо ускоряют самопроизвольное восстановление I. При pH ≈ 5 восстановление ускоряется, причем скорость восстановления убывает в ряду $J^- > Br^- > H_2O$. $PdCl_2$ ускоряет восстановление при pH ≈ 8 и pH ≈ 4,5, но лишь в присутствии J^-. Близкие результаты получены для комплекса Au^+ с 5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолизином. Так как при pH ≈ 8 I более устойчив, чем при pH $<$ 5, то автор заключает, что ионы Au^+ комплекса I при pH $<$ 5 сильно поляризуют ионы Br^-. Ионы Br^- и J^- реагируют с I, образуя следы AuBr и AuJ которые легко разлагаются в присутствии акцепторов галоида в результате поляризации ионов Br^- и J^- ионом Au^+. Сделан вывод, что I одновременно действует как внутримолекулярный акцептор электронов и как акцептор галоида. Часть I см. Sci. et inds photogr., 1952, 23, 256. А. Х.

57602. Механизм сенсибилизации золотом. Фаленс (Sur le mécanisme de la sensibilisation par l'or.

Faelens P.), Sci. et inds photogr., 1956, 27, № 1, 4—7 (франц.)

После добавления соли Au ($HAuCl_4$ и ауротиоцианат) к суспензии AgBr без желатины при 30° моментально достигается максим. сенсибилизация. Возрастание S практически равно достигаемому при хим.созревании AgBr без желатины в присутствии сернистого сенсибилизатора. В присутствии желатины соль Au почти не повышает S и для достижения максим. S необходимо выдержать эмульсию при повышенной т-ре. При добавлении р-ра соли Au к осадку AgBr на поверхности последнего выделяется металлич. Au. Полученные результаты противоречат существующим взглядам, согласно которым сенсибилизирующие атомы Au образуются либо на Ag-центрах в процессе созревания, либо в результате восстановления солей Au желатиной. Сделан вывод, что атомы Au образуются в результате каталитич. разложения солей Au на поверхности AgBr. Кристаллы AgBr = AgJ являются еще более эффективным катализатором. Желатина тормозит образование атомов Au. А. Х.

57603. Изменения скрытого изображения за время между экспонированием и проявлением. II. Влияние второй засветки. Вигон, Пауль (Variaciones de la imagen latente durante el tiempo que transcurren entre la exposicion y el revelado. II. Efecto de una segunda exposición. Vigón María Teresa, Paul Javiera de), An. Real soc. española fis. y quím., 1955, **A 51**, № 11—12, 237—256 (исп.; рез. англ.)

Исходя из того, что за время, предшествующее проявлению, скрытое изображение стремится к некоторому равновесному состоянию и что действие дополнительной засветки приводит к смещению равновесия, авторы получили ф-лы изменения проявляемости кристаллов за время до проявления для двукратно засвеченного слоя по сравнению со слоем, получившим такую же однократную экспозицию *H*; для последнего случая использованы ф-лы, полученные ранее (часть I РЖХим, 1955, 13646). Эксперим. данные для 5 слоев хорошо согласуются с ф-лами. Если обе засветки следуют друг за другом без перерыва (отношение их освещенностей I_1: I_2 в отдельных опытах колебалось от 0,55 до 11,5), то наблюдается строгое суммирование *H*. Темновая пауза между засветками уменьшает фотографич. действие тем больше, чем меньше $I_1 : I_2$ и больше продолжительность паузы. Глубинное проявление дает больший фотографич. эффект, чем сумма *H*. А. К.

57604. Регрессия почернения и десенсибилизация фотографических слоев под действием двух последовательных засветок. Вигон, Пауль (Efectos de regresión de densidad y desensibilización, producidos en los materiales fotográfieos por acción de dos exposiciones sucesivas. Paul Javiera de, Vigón María Teresa), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, A51, № 11—12, 257—274 (исп.; рез. англ.)

Для 5 фотослоев, исследованных ранее (см. пред. реф.), изучено действие двух последовательных засветок (З) при различных соотношениях экспозиций H_1 и H_2. Между 1-й и 2-й З слои выдерживались 24 часа при постоянных т-ре и влажности, а после 2-й З проявлялись в поверхностном проявителе. Теоретически в пределах прямолинейного участка прирост плотности почернения за счет 2-й З равен γ lg $(H_1+H_2)/H$, но на опыте он всегда меньше и зависит от отношения H_1/H_2. Действие двух З всегда меньше, чем однократной с $H = H_1 + H_2$; на величину эффекта влияет обработка в р-ре $NaNO_2$. Результаты объясняются на основе предположения, что скрытое изображение стремится к равновесию во время темновой паузы и, что избыток Br, выделяющийся из переэкспонированных кристаллов и не акцептированный желатиной, разрушает скрытое изображение в соседних кристаллах. А. К.

57605. Спектры поглощения и сенсибилизации 5,5'=дигалоидзамещенных тиакарбоцианинов. Натансон С. В., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 497—500

Исследованы спектры поглощения 3,3'-диэтилтиакарбоцианинов, замещ. в положениях 5,5' атомами галоидов: F, Cl, Br и J в спирте, воде и водн. и сухих гелях желатины, а также спектры отражения этих красителей, адсорбированных в различных конц-иях на AgBr ($4 \cdot 10^{-6}$—$256 \cdot 10^{-6}$ моль на 1 моль AgBr), эмульгированном в желатине, на суспензиях и золях галоидного серебра. В случае красителей Cl, Br, J установлено наличие при адсорбции на AgBr в эмульсии двух *I*-полос, из которых одна батохромно смещена относительно молекулярной полосы на 84—88 *мμ*, а другая на 96—100 *мμ*. Красители Cl и Br дают две *I*-полосы также и при адсорбции из спирт. р-ров на грубых суспензиях AgBr. На золе AgBr получается только одна *I*-полоса. Ниже приведены последовательно λ(макс) полос молекулярной, I_1 и I_2 (в *мμ*): F 576—578, 638—639; Cl 576—580, 636—638, 649—653; Br 576—582, 638, 650; J 582, ~640, 652—655. Н. С.

57606. Квантовый выход при освещении бумаги, сенсибилизированной коричневым двойным цитратом железа (3+) и аммония. Гнатек (Die Quantenausbeute bei der Belichtung von mit braunem Ferriammoniumcitrat sensibilisiertem Papier. Hnatek Adolf), Photogr. Korresp., 1956, **92**, № 1, 1—8 (нем.)

Определен квантовый выход η фотохим. р-ции $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, протекающей при освещении солнечным или дневным светом бумаги, пропитанной коричневым двойным цитратом Fe (3+) и NH_4^+. Кол-во образовавшегося Fe^{2+} определяли колориметрически по интенсивности синей окраски бумаги после обработки р-ром $K_3[Fe(CN)_6]$. Максим. η равно ~0,3%. η резко убывает с увеличением интенсивности или длительности освещения так же, как и в случае галоидосеребряных слоев. Этот эффект приписан уменьшению кол-ва реакционноспособных молекул с ростом кол-ва освещения. Аналогия между цианотипными и галоидосеребряными слоями распространяется и на ряд других фотографич. эффектов (Photogr. Korresp., 1951, 87, 37). А. Х.

57607. Восстанавливающее действие рентгеновских лучей. Суоллоу (The reducing action of X-rays. Swallow A. J.), Radiation Res., 1954, **1**, № 1—6, 570 (англ.)

См. также: Фотохимия 57219, 57236, 57313, 57333, 57876. Радиац. химия 57257, 58274, 58275, 58290, 58309. Др. вопр. 57078

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

57608. К теории термодиффузии в жидкостях. I. О связи между кинетической и феноменологической теориями явлений переноса в непрерывных системах. II. Диффузия и термодиффузия в бинарных жидких смесях и растворах. III. Определение коэффициентов Соре разбавленных водных растворов галогенидов щелочных металлов при средних температурах 30, 40, 50 и 60°. IV. Теплота переноса и структура водных растворов электролитов. Александер (Zur Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten. I. Über den Zusammenhang zwischen kinetischer und phänomenologischer Theorie der Tran-

sporterscheinungen in kontinuierlichen Systemen. II. Diffusion und Thermodiffusion in binären flüssigen Mischungen und Lösungen. III. Bestimmung der Soretkoeffizienten von verdünnten wäßrigen Alkalihalogenidlösungen bei den mittleren Temperaturen 30°, 40°, 50° und 60° C. IV. Überführungswärme und Struktur wäßriger Elektrolytlösungen. Alexander Karl F.), Z. phys. Chem., 1954, **203**, № 3/4, 181—202; 203—212; 213—227; 228—246 (нем.)

I. Выражения для коэфф. диффузии и термодиффузии в жидкости получены из кинетич. теории при использовании «квазикристаллической» модели жидкого состояния, считая, что поступательное движение молекул есть результат преодоления ими потенциального барьера квазикристалла. Учет деформации потенциальных барьеров при наличии градиентов в среде приводит к выражению для направленных потоков частиц. При этом число кинетич. коэфф. больше, чем следует из феноменологич. теории. Это противоречие устраняется, если считать, что применяемая при кинетич. расчетах система отсчета движется относительно центра тяжести. Преобразование общих феноменологич. ур-ний переноса, приводящее к диагональному виду матрицы коэфф. переноса, позволяет установить связь между кинетич. коэфф. в этих двух системах отсчета. При этом выражение для диссипации энергии остается инвариантным относительно преобразования системы отсчета. Последнее является обобщением теоремы Пригожина (Prigogine, Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles. Paris — Lüttich, 1947).

II. Метод вычисления кинетич. коэфф., изложенный в сообщении I уточнен на ряде примеров. Для коэфф. диффузии бинарных жидких смесей получена ф-ла: $D_{12} = [x_2\omega_1 + x_1\omega_2]\, x_1(d\bar{\mu}_1/dx_1)$, где x_i — молярные доли компонентов смеси, $\bar{\mu}$ — хим. потенциал в расчете на моль, ω_i — подвижности частиц, определяемые выражением $\omega_i = l_i^2 \dot{l}_i/6RT$ (l_i — ширина потенциального барьера, $\dot{l}_i$ — частота перехода молекул сквозь потенциальный барьер). Для коэфф. Соре (S) бинарных смесей с нейтр. компонентами предложено выражение: $S_1 = \omega_2\bar{Q}_2^* - \omega_1\bar{Q}_1^*/TD_{12}$, где $\bar{Q}_i^*$ — «кинетич. теплота переноса», т. е. значения кол-ва тепла, переносимого частицами при переходе через потенциальный барьер в расчете на моль. Так же получена ф-ла для S р-ров полностью диссоциированных электролитов в нейтр. р-рителе. Сделан вывод, что в идеальных разб. р-рах теплота переноса р-рителя, полученная при кинетич. рассмотрении процесса диффузии (модель Я. И. Френкеля), входит в выражение для S, поэтому в разб. р-рах эффект Соре нельзя объяснить только взаимодействием между молекулами растворенного в-ва и р-рителя. Последнее вытекает из того, что кинетич. теплота переноса чистого р-рителя отлична от нуля. Л. Ф.

III. Измерены S с целью эксперим. проверки развитых автором теоретич. представлений о процессе термодиффузии в жидкостях. Исследованы 0,05 н. р-ры LiCl, LiBr, LiJ, NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ при средних т-рах 30, 40, 50 и 60°. Конструкция применявшейся установки сходна с ранее описанной (Groot S. R. L'effet Soret, Diss. Amsterdam, 1945). Т-ра холодной и горячей стенки разделительного аппарата поддерживалась постоянной при помощи двух термостатов Гепплера. Разность т-р между стенками ~17°. Установлена сильная температурная зависимость S для вышеприведенных р-ров, причем увеличение S с ростом т-ры не зависит от абс. величины эффекта. Доказано, что найденные S р-ров электролитов аддитивно складываются из S отдельных ионов. В. С.

IV. Проведена обработка эксперим. результатов Таннера (Tanner C. C., Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, 75) и установлена линейная зависимость феноменологич. теплоты переноса от конц-ии. Найденная ранее автором связь между феноменологич. и кинетич. теплотами переноса дает возможность отделить влияние ионов от влияния р-рителя. Автор полагает, что влияние конц-ии сказывается в основном на изменении кинетич. теплоты переноса воды за счет влияния ионов на состояние ее ассоциации. При этом эффекты отдельных ионов аддитивны. Зависимость феноменологич. теплоты переноса от т-ры также имеет линейный характер. Из опытных данных рассчитаны температурные коэфф. кинетич. теплот переноса ионов. Установлено, что они пропорциональны температурным изменениям степени гидратации. Л. Ф.

57609. Термоэлектрический эффект в электролитах. Часть I. Термодинамическое исследование. Моро, Лепутр (Effet thermoélectrique dans les électrolytes. I partie: Etude thermodynamique. Moreau Charles, Lepoutre Gérard), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 6, 498—502 (франц.)

С помощью термодинамики необратимых процессов проведено теоретич. рассмотрение термоэлектрич. эффекта в электролитах. Рассмотрена термодиффузионная камера с двумя одинаковыми электродами, погруженными в электролитич. р-р из р-рителя и ионов n сортов; поверхности электродов имеют различные т-ры. Проведен полный анализ эффекта, основанный на термостатике, на введении и определении величин переноса и на изучение р-ций на электродах. Полный термодинамич. потенциал в псевдостационарном состоянии получен в функции абс. энтропий переноса. В случае биметаллич. термопар термоэлектрич. потенциал выражен через термоэлектрич. величины, отнесенные к электродам. Приложение к эффектам Пельтье и Томсона позволяет получить окончательное выражение полного термоэлектрич. потенциала в функциях эксперимент. величин. Е. З.

57610. Коэффициенты диффузии для системы дифенил — бензол. Сандквист, Лайонс (Diffusion coefficients for the system biphenyl in benzene. Sandquist C. Lennart, Lyons Philip A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4641—4645 (англ.)

Определены коэфф. диффузии D, плотности, вязкости η и величины $\Delta n/\Delta c$ (n — показатель преломления, c — молярная конц-ия) для р-ров дифенила в бензоле в интервале конц-ий 0,—0,3 M при 25 и 35°. В изученных р-рах очень точно соблюдается линейная зависимость между $\Delta\eta/\eta$ и $D/[1 + c(d\ln y/dc)]\eta_0/\eta$ (y — активность). В р-рах одинаковых конц-ий $D\eta/T = \text{const}$. Энергии активации диффузии и вязкого течения имеют величину ~3 *ккал*. Данная система может служить эталоном при определении коэфф. диффузии в бензольных р-рах. С. Д.

57611. Измерения диффузии в водных растворах аминокислот, пептидов и сахаров при 25°. Лонгсуэрт (Diffusion measurements, at 25°, of aqueous solutions of amino acids, peptides and sugars. Longsworth L. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 22, 5705—5709 (англ.)

Применен метод свободной диффузии с границы между р-ром и р-рителем Коэфф. диффузии $D \cdot 10^6$ *см²/сек* определены экстраполяцией до нулевых конц-ий: глицин 10,554; диглицин 7,909; триглицин 6,652; глюкоза (I) 6,728; сахароза (II) 5,209; рафиноза (III) 4,339; α-аминопропионовая к-та (IV) 9,097; β-аминопропионовая к-та 9,327; n-метилглицин 9,674; β-гидрокси-α-аминопропионовая к-та 8,802; α-аминомасляная к-та (V) 7,984; α-аминовалериановая к-та (VI) 7,682; α-аминоизовалериановая к-та (VII) 7,725; α-аминокапроновая к-та (VIII) 7,249; α-аминоизокапроновая

к-та (**IX**), 7,255; аспарагин 8,300; глутамин 7,623; пролин 8,789; гидроксипролин 8,255; гистидин 7,328; фенилаланин 7,047; триптофан 6,592; глицилаланин 6,231; лейцилглицин 6,129; лейцилглицилглицин 5,507; *о*-аминобензойная к-та 8,40; *m*-аминобензойная к-та 7,741; *р*-аминобензойная к-та 8,425. Диффундирующие в-ва подобраны так, что можно провести сравнение D с полимеризацией (**I—III**), при этом кажущийся молярный объем v вычисляется по ур-нию Стокса — Эйнштейна. При 25° $D \cdot 10^6 = 33{,}06/v^{1/3}$. Предложено эмпирич. ур-ние $D \cdot 10^6 = 24{,}182/(v^{1/3} - 1{,}280)$. Проведено также сравнение с другими свойствами: с числом групп CH_2 (**IV—VI, VIII**), с эффектом разветвления (**VI—IX**) цепи и с полярностью молекулы. Г. К.

57612. Определение коэффициентов самодиффузии методом изотопного гетерогенного обмена. Часть II. Сопротивление переносу вещества локализованное на поверхности раздела фаз. Б е р т ь е (Détermination des coefficients d'autodiffusion par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes. Deuxième partie. Cas d'une résistance au transfert de la matière sur la surface de séparation des phases. B e r t h i e r G a s t o n), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 1, 41—47 (франц.)

Исследована применимость гетерог. изотопного обмена к изучению явления самодиффузии. Предложено решение ур-ния диффузии с дополнительным условием $\gamma_\Omega = h(c_1 - gc_2)$, где γ_Ω— поток диффундирующего в-ва (ДВ) через поверхность раздела фаз Ω, c_1 и c_2— конц-ии ДВ в обеих фазах, g— коэфф. распределения ДВ между двумя фазами и h — скорость переноса ДВ через Ω. Коэфф. диффузии (D) и h определяются сравнением опытных кинетич. кривых с теоретич. При малых h их определение облегчается, так как решение ур-ния диффузии принимает вид: $\lg [(u - u_\infty) \times (u_0 - u_\infty)^{-1}] = -(\eta + \Upsilon) h t/\varepsilon + \lg[2D/(2D + \varepsilon h)]$, где u — уд. активность жидкой фазы во время t; η, Υ и ε — величины, характеризующие форму и размеры твердой фазы. Определение D сопряжено со значительной ошибкой, так как выражение под знаком логарифма в правой части ур-ния близко к единице. Сопротивление Ω при гетерог. обмене значительно снижает кажущиеся D. Из опытов с обменом Hg (Haissinsky, Cottin, J. Phys. Rad., 1950, **11**, 611) отношение кажущегося D к истинному (D_0/D) равно $6{,}9 \cdot 10^{-8}/1{,}72 \cdot 10^{-5}$. Энергия активации ($U$) переноса ДВ через Ω в случае малых h определена из температурной зависимости $D_0 = A \exp(-U/RT)$. Часть I см. J. Chimie Phys., 1952, **49**, 527. Б. К.

57613. Самодиффузия в жидком индии. К а р е р и, П а о л е т т и, С а л ь в е т т и (Self-diffusion in liquid Indium. C a r e r i G., P a o l e t t i A., S a l v e t t i F. L.), Nuovo cimento, 1954, **10**, № 4, 399—406 (англ.)

Измерен коэфф. самодиффузии (D) жидкого индия при 160—480°. Капилляр диам 1,6 и длиной 160 *мм* заполняли до половины твердым инактивным In. Во вторую половину помещали активный металл In^{114}. Затем металл расплавляли и капилляр определенное время выдерживали при т-ре, при которой протекала диффузия. После охлаждения измеряли активность в различных участках образца. Зависимость D от т-ры может быть описана ур-нием $D = 1{,}76 \cdot 10^{-4} \times \exp(-1350/RT)$ *см²/сек*. Отмечена близость значений предэкспоненциального множителя и энергии активации с соответствующими значениями для жидкой Hg (Hoffman R. R., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1567) и большое различие со значениями для твердого Zn (Eckert R. E., Drickamer H. G., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 13). Аномалию, наблюдаемую вблизи т-ры плавления, объясняют образованием в жидкости кристаллитов. О. С.

57614. Функция кислотности Гамметта H_0 системы $H_2SO_4 - SO_3$. Сверхкислоты. К о р и э л л, Ф и к с (The Hammett acidity function H_0 in $H_2SO_4 - SO_3$ mixtures; Superacidity. C o r y e l l C h a r l e s D., F i x R i c h a r d C.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 1—2, 119—125 (англ.)

Приведен обзор работ, посвященных определению функции кислотности H_0 различных к-т более чем за 20-летний период. Отмечено большое значение функции H_0 для колич. оценки кислотности неорганич. к-т: сверхкислот $H^+(ClO_4^-)$ и $H^+(HSO_4^-)$, средних и слабых сверхкислот HJ, HBr, HCl, HNO_3, Cl_3CCOOH и HF. Подробно описано определение H_0 для системы $H_2SO_4 - SO_3$ индикаторным методом и по lg давления пара SO_3 этой системы (Lewis G. N., Bigeleisen J., J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1144). Получены новые сведения о поликислотах $H_2O(SO_3)_n$ и безводн. SO_3, как сверхкислоте, представляющей предел активности протона. H_0 для чистой SO_3 по Льюису — Бигельайзену равно —14,1, когда $n \to \infty$ в ур-нии: $H_3O(SO_3)_n^+ = H^+ + H_2O(SO_3)_n$. Подчеркнута возможность определения давления пара SO_3 из величин H_0. При $H_0 = 0{,}09$ в 1 M H_2SO_4 давление пара SO_3 равно $10^{-14,7}$. Ф. М.

57615. Трактовка функций кислотности J_0. Г о л д (The formulation of the acidity function J_0. G o l d V.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1263—1268 (англ.)

Приведена зависимость между функциями кислотности H_0 Гамметта и J_0. Функция J_0 предложена для создания колич. шкалы кислотности среды относительно вторичных оснований, ионизирующих по ур-нию: $ROH + HA \rightleftarrows R^+ + H_2O + A^-$. (1) (Gold, J. Chem. Soc., 1951, 2102). J_0 определяется ур-нием $J_0 = -pK_{ROH} + \lg[ROH]/[R^+]$ (2), причем $J \to H_0$ так же, как $H_0 \to pH$. С использованием выражений для H_0 и J_0 и рядом замещений получено ур-ние $J_0 = H_0 + \lg(H_2O)_N + \lg f_B f_{R^+}/f_{BH^+} f_{ROH}$ (3). Гамметт предположил, что отношение f_B/f_{BH^+}, приближенно совпадает для всех оснований данного заряда. (Все константы равновесия даны в терминах активности и за стандартное состояние принят бесконечно разб. водн. р-р; для выражения конц-ии в молярности или в молярных долях применены соответственно индексы C и N или скобки [ ] и ( ).) Показана применимость приближенных выражений для расчета J_0: $J'_0 = H_0 + \lg(H_2O)_N$; $J_0^{11} = 2H_0 + \lg[H_3O^+]_N + 1{,}74$; $J'''_0 = H_0 + \lg [H_2O]_N$ Для проверки использованы новые фотометрич. данные по ионизации спиртов в H_2SO_4. Проверка этих соотношений проведена путем определения ионизации триарилметиловых индикаторов в 52—90%-ных водн. р-рах H_2SO_4. Различие между рассчитанными, приближенными значениями J_0 и эксперим. является результатом зависимости коэфф. активности от состава среды и служит основанием для определения величины некоторых комбинаций коэфф. активности в водн. р-рах H_2SO_4 разного состава. Ф. М.

57616. Функция кислотности H_0 для водных растворов трифтор- и трихлоруксусной кислот. Р а н д л с, Т е д д е р (The acidity function H_0 for solutions of trifluoroacetic acid and trichloroacetic acid in water. R a n d l e s J. E. B., T e d d e r J. M.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1218—1223 (англ.)

Определена функция кислотности H_0 для водн. р-ров трифтор-(**I**) и трихлоруксусной (**II**) к-т в интервале молярных конц-ий соответственно 0,00071—0,62 и 0,0025—0,42. Измерения показали, что эти к-ты не так сильны, как считалось ранее. В сильно разб. р-рах они почти не отличаются от сильных минер к-т, но уже в области средних конц-ий эти кислоты заметно ассоциированы. Низкая диэлектрич. постоянная ε

р-ров I и II заметно сказывается на кислотности, причем этот эффект более заметен для II. Для р-ров, где к-та полностью диссоциирована $H_0 \approx -\lg [C]$, где C — конц-ия всей к-ты; для р-ров, где к-та полностью ассоциирована $H_0 \approx -1/2 \lg[C] - 1/2 \lg K_{HA}$. Оба эти ур-ния применимы лишь к весьма разб. р-рам, где коэфф. активности могут быть приняты равными единице. Кривая зависимость H_0 от lg общей конц-ии к-ты должна давать максим. наклон, приближающийся к единице, когда к-та полностью диссоциирована. Наклон стремится к минимуму, равному 1/2, по мере увеличения степени ассоциации к-ты. Для р-ров II в интервале конц-ий 0,03—0,1 H_0 остается постоянной. Установленные факты объясняются низким значением диэлектрич. постоянной р-ров I и II: для II $\varepsilon_{60} = 4{,}55$. А. Г.

57617. Соотношение между функцией кислотности H_0 и активностью кислоты и воды. Куйвила (Correlation of the acidity function, H_0, with activities of acid and water. Kuivila Henry G.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1028—1030 (англ.)

Установлено, что для хлористоводородной (I), хлорной (II) и фосфорной (III) к-т имеет место линейная зависимость между кислотностью H_0 и отношением активностей к-ты и воды, т. е. $-H_0 = \alpha + \beta a/a_{H_2O}$. Для I и II $H_0 = 0{,}22 + 1{,}05 \lg a_{HX}/a_{H_2O}$, для III $H_0 = -0{,}80 + 0{,}98 \lg a_{HX}/a_{H_2O}$. Для серной к-ты линейная зависимость не осуществляется. Постоянство отношений коэфф. активностей получено на основе предположения о постоянстве отношения $C_{H_3O^+}/C_{H_2O}$. А. Г.

57618. Относительная основность некоторых органических азотистых оснований. Рохлин, Мерфи, Хелф (Relative basicities of some organic nitrogen bases. Rochlin Phillip, Murphy Daniel B., Helf Samuel), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1451—1453 (англ.)

Потенциометрич. титрованием ряда 1-замещенных 5-аминотетразолов в уксусной к-те и в воде определена их относительная основность и рассчитана величина pK. Установлено, что в основном 1-замещенные 5-аминотетразолы относятся к группе «промежуточных» оснований со значением pK_{H_2O} от +0,34 (для 1-пара-нитрофенил-5-аминотетразола) до 1,91 (1-изопропил-5-аминотетразола) и что величина pK_{HAc} свидетельствует о влиянии заместителя. М. С.

57619. Ионизация 1,10-фенантролина в водных растворах. Нясянен, Ууситало (Ionization of 1,10-phenanthroline in Aqueous solution. Näsänen Reino, Uusitalo Eino), Suomen kem., 1956, **29**, № 2, B11—B13 (англ.)

Потенциометрическим и спектрофотометрич. методами изучена ионизация 1,10-фенантролина в водн. р-рах. Получены термодинамич. константы pK (в скобках т-ра в °C) 5,079 (0), 4,857 (25), 4,641 (50). Степень ионизации регулировалась хлоридом калия. По данным pK при разных т-рах рассчитана теплота образования $\Delta H = -3{,}5$ *ккал* и энтропия $\Delta S = 10{,}2$ энтр. ед. (0°—50° C). Г. К.

57620. Константы основной ионизации нитрогуанидина и нитроаминогуанидина. Холл, Де-Врис, Ганц (Basic equilibrium constants of nitroguanidine and nitroaminoguanidine. Hall Lila M., De Vries John E., Gantz E. St. Clair) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6507—6508 (англ.

При изучении р-ций нитрогуанидина (I) в сильно кислых р-рах установлено, что максимум поглощения I 220—225 *мμ* смещается в сторону больших длин волн и увеличивается с ростом кислотности. Максимум поглощения при 265 *мμ* не изменяется. На кривой зависимости максимума поглощения от pH имеется перелом, где pK = pOH. Для I в HCl pK = 14,45, в р-рах H_2SO_4 14,55. Для нитроаминогуанидина максимум при 225 *мμ* смещается очень мало, а максимум 265 *мμ* убывает с возрастанием кислотности pOH = = pK = 15,0 медленнее, чем у I. Г. К.

57621. Влияние растворителей на ионизацию органических галогенов. Часть I. Ионизация в нитробензоле и м-нитротолуоле. Эванс, Прайс, Томас (The effect of solvents on the ionization of organic halides. Part I.— Ionization in nitrobenzene and m-Nitrotoluene. Evans Alwyn G., Price A., Thomas J. H.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 6, 568—574 (англ.)

В развитие опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 12351) определено термодинамич. равновесие $RCl \rightleftarrows R^+Cl^-$ для моно-, ди-, три-пара-метилзамещенных трифенилметилхлоридов в нитробензоле и *м*-нитротолуоле. Найдено, что группа пара-метил увеличивает ионизацию. Этот эффект в функции изменения свободной энергии аддитивен в пределе 0,3 *ккал/моль*, при этом средняя величина для указанных р-рителей равна 0,15 *ккал/моль* и совпадает с результатами для нитроалканов. Установлено, что для подобных нитрорастворителей ионизация RCl возрастает с увеличением их диэлектрич. постоянной. М. С.

57622. Новый метод расчета констант диссоциации из спектрофотометрических данных. Розенблатт (A new method for calculating dissociation constants from spectrophotometric data. Rosenblatt David H.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 1, 40—42

Предложен метод указанного в заголовке расчета для одно- и двуосновных к-т, не требующий замеров коэффициентов экстинкции полностью диссоциированной и недиссоциированной форм. $[HA]_n/[A]_n = (\varepsilon_\gamma - \varepsilon_n)/(\varepsilon_n - \varepsilon_\beta)$ (1), где ε_β, ε_γ и ε_n — молярные коэфф. экстинкции соответственно HA, A и смеси при активности иона водорода a_n и конц-ии растворенного в-ва $[HA]_n$ и $[A]_n$. Подстановкой $K_A = [A]_n a_n/[HA]_n$ в (1) получено линейное ур-ние с тремя неизвестными: $a_n\varepsilon_n(1/K_A) - a_n \times (\varepsilon_\beta/K_n) - (\varepsilon_\gamma) = -\varepsilon_n$. ε_n и a_n измерены количественно, K_A определено решением детерминанта. Для решения ур-ния приведены данные для трех р-ров с заметно различными pH и коэфф. экстинкции. Р-ры разбавлены буфером для получения трех конц-ий, причем знание конц-ии не обязательно. Г. К.

57623. Потенциометрическое определение констант кислотной диссоциации и pH в системе метанол — вода. Величины pK_A для карбоновых кислот и ионов анилина. Бакарелла, Грунвальд, Маршалл, Перли (The potentiometric measurement of acid dissociation constants and pH in the system methanolwater pK_A values for carboxylic acids and anilinium ions. Bacarella A. L., Grunwald Ernest, Marshall H. P., Purlee E. Lee), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 6, 747—762 (англ.)

Дифференциальным потенциометрич. методом с помощью стеклянного электрода определены константы кислотной диссоциации K_A карбоновых к-т (HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH, C_3H_7COOH, C_6H_5COOH) и ионов анилина ($C_6H_5NH_3^+$, $C_6H_5N(CH_3)H_2^+$, $C_6H_5N(CH_3)_2H^+$) в H_2O и в CH_3OH при 25° и конц-ии CH_3OH 0,20, 40, 60, 80, 95 об. %. Показано, что стеклянный электрод дает верные значения при содержании CH_3OH до 95% и разбавлении до 0,0001 *M*. Коэфф. активности при ионной силе р-ров меньше 0,01 *M*, когда образование ионных пар исключается, рассчитаны из теории межионного притяжения (РЖХим, 1955, 45550) При

расчетах pH из э. д. с. ε цепи с жидкостным контактом для учета диффузионного потенциала выведено ур-ние $pH=(F/RT)\ (\varepsilon - A - B \lg C_1)$, где C_1— эквивалентная конц-ия электролита, A и B — постоянные, определяемые составом р-рителя, но не зависящие от природы растворенного в-ва. И. С.

57624. Магнито-оптическое вращение в некоторых двухкомпонентных жидких системах. Флеминг, Сондерс (The magneto-optic rotations of some two-component liquid systems. Fleming R., Saunders L.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4147—4150 (англ.)

Измерены магнито-оптические константы Верде пяти 2-компонентных систем: этилбромид — этилиодид (идеальная система); пиридин — этанол («псевдоидеальная система»), никотин — этанол, пиридин — вода, серная к-та — вода (неидеальные системы). Проверена применимость различных методов расчета констант Верде смеси по константам компонентов: правила Шенрока (Schönrock, Z. Phys. 1928, **46**, 314), правила объемных долей, правила парц. объемных долей; правила кажущихся объемных долей, правила молярных долей (Waring, Hyman, Steingiser, J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 2294). Для идеальных и «псевдоидеальных» систем применимы все способы расчета. Для неидеальных систем лучшее совпадение с опытом дает расчет по правилу кажущихся объемных долей: $\delta_c = \delta_1 V_1^f + \delta_2 V_2^f$, где δ_c, δ_1, δ_2 — константы смеси, 1 и 2 компонента; V_1^f и V_2^f — объемные доли, рассчитанные из молярных долей N_1 и N_2, напр. $V_1^f = N_1 V_1 \times (N_1 V_1 + N_2 V_2)^{-1}$; V_1—молярный объем чистого 1 компонента; $V_2 = (V - n_1 V_1)/n_2$; V — объем смеси; n_1 и n_2— числа молей 1 и 2 компонента в смеси. И. С.

57625. Магнито-оптическое вращение двух изомеров эфедрина и их гидрохлоридов в растворе. Флеминг, Сондерс (The magneto-optic rotations of two ephedrine isomers and their hydrochlorides in solution. Fleming R., Saunders L.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4150—4152 (англ.)

Измерено магнитное вращение плоскости поляризации в спирт. р-рах (—)-эфедрина и ψ-эфедрина и в водн. р-рах их солянокислых солей. При расчете по правилу объемных долей и по правилу кажущихся объемных долей (см. пред. реф.) магнитооптическая константа Верде ($\cdot 10^4$) для (—)-эфедрина равна соответственно 236,6±3,7 и 236,6±3,7; для ψ-эфедрина 224,8±4,0 и 225,2±5,0; для эфедрингидрохлорида 283,4±2,0 и 285,6±3,0; для ψ-эфедрингидрохлорида 279,3±2,0 и 280,4±2,0. Бóльшая величина константы Верде для (—)-эфедрина указывает на то, что силы связи между его молекулами меньше, чем между молекулами ψ-эфедрина, что согласуется с различием в т-ре плавл., растворимости и летучести изомеров. И.С.

57626. Растворы в серной кислоте. Часть XVII. Криоскопические измерения в растворах сульфатов одновалентных металлов. Гиллеспи, Оубридж (Solutions in sulphuric acid. Part XVII. Cryoscopic measurements on some univalent metal sulphates. Gillespie R. J., Oubridge J. V.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 80—89 (англ.)

Определены точки замерзания р-ров Na_2SO_4, K_2SO_4, Li_2SO_4, Cs_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Tl_2SO_4 и Ag_2SO_4 в 100%-ной H_2SO_4. Для этих солей в исследованном интервале конц-ий (0,01—0,12 M) осмотич. коэфф. близки к единице и их зависимость от конц-ии может быть описана ур-нием Дебая — Гюккеля, дополненным одной эмпирич. константой; при этом диэлектрич. постоянная H_2SO_4 при 10° принята равной 115. Для ионов Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, NH_4^+ найдены числа сольватации: 3, 4,5, 3, 2, 1. Вычисленные расстояния максим. сближения ионов для $NaHSO_4$, $KHSO_4$, $LiHSO_4$, $CsHSO_4$ и NH_4HSO_4 равны 10 Å, что хорошо согласуется с размерами соответствующих ионов и молекул H_2SO_4-для $TlHSO_4$ и $AgHSO_4$ указанные величины составляют 8 Å. Часть XVI см. РЖХим. 1956, 28598. С. Д.

57627. Реакции в жидком азотноватом ангидриде. Часть XVI. Реакции в смеси с нитратом этиламмония; тетранитратоцинкат этиламмония. Аддисон, Ходж (The liquid dinitrogen tetroxide solvent system. Part XVI. Reactions with Ethylammonium Nitrate Solutions: Ethylammonium tetranitratozincate. Addison C. C., Hodge N.), J. Chem. Soc., 1954, March, 1138—1143 (англ.)

Изучена р-ция р-ра нитрата этиламмония (I) в жидком N_2O_4 с металлическим Zn, которая в присутствии I протекает значительно быстрее, чем в чистом N_2O_4, так как I увеличивает диэлектрич. постоянную среды, а нерастворимый продукт $(NO_2)[Zn(NO_3)_4]$ переходит в растворимый комплекс. Температурный ход р-ции в обоих случаях одинаков. На основании спектральных и электролитич. измерений установлено, что получающийся в результате р-ции кристаллич. продукт является тетранитратоцинкатом этиламмония $(C_2H_5NH_3^+)_2^-[Zn(NO_3)_4]^{2-}$ (II). Исследовано поведение II в нитрометане, жидком N_2O_4, бензоле, а также в кетоновых, гидроксильных и др. р-рителях. Конц-ия нитрат-ионов водн. и спирт. р-ров II, рассчитанная из УФ-спектров поглощения, согласуется с вычисленной на основе ур-ния диссоциации II. Изучена молярная проводимость р-ров II в нитрометане, ионная диссоциация которых мала. Часть XV см. РЖХим, 1956, 18854. Л. Б.

57628. Физико-химическое изучение растворов в безводном этилендиамине. II. Электропроводность и вязкость растворов бромида, иодида и цианида ртути. Пикок, Шмидт, Дейвис, Шап (Physical chemical studies of solutions in anhydrous ethylenediamine. II. Conductances and viscosities of solutions of mercuric bromide, iodide and cyanide. Peacock John, Schmidt F. C., Davis R. E., Schaap W. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5829—5832 (англ.)

Изучена вязкость (η) и электропроводность 10^{-4}—$2M$ р-ров $HgBr_2$ (I), HgJ_2 (II) и $Hg(CN)_2$ (III) в этилендиамине. Эквивалентная электропроводность (λ) р-ров II и III уменьшается с ростом конц-ии, а при $M = 1{,}0$—$1{,}5$ проходит через максимум. Для р-ров I максимум не наблюдается из-за ограниченной растворимости. Снижение λ после максимума объясняется резким увеличением η, при этом $\lambda \cdot \eta \neq \mathrm{const}$. Предполагается образование комплексов HgX_2 с этилендиамином, диссоциирующих по типу $2HgX_2en_2 \rightleftarrows HgX_4en^{2-} + Hgen^{2+}{}_3$, что подтверждается анализом донной фазы, имеющей в р-ре II состав $HgJ_2 \cdot 2en$ и желтой окраской, свидетельствующей о наличии ионов HgJ_4^{2-}. Меньшая λ в р-рах III объясняется стабильностью комплекса. Часть I РЖХим, 1955, 34123. Б. Ш.

57629. Гидролиз четырехвалентного олова в серной кислоте. Брубейкер (The hydrolysis of tin (IV) in sulfuric acid. Brubaker C. H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5265—5268 (англ.)

$2 \cdot 10^{-2}$ M р-р Sn (+4) в 1,9 M H_2SO_4, разб. дистилл. водой, оставлялся при 30 или 18° до достижения равновесия с выпадающим осадком $SnO_2 \cdot xH_2O$ и, после отделения осадка, определялись Sn (+4) и к-та в фильтрате. Растворимость Sn (+4), за вычетом растворимости в чистой воде, растет пропорционально 4-й степени конц-ии H_2SO_4, что можно было бы объяснить наличием иона Sn^{4+}. Однако, учитывая коэфф. активности компонентов автор делает вывод о том, что в разб. H_2SO_4 Sn(+4) находится в виде комплекса

$(SnSO_4)^{2+}$. Константа равновесия р-ции $SnO_{2(aq)}+$ $+2H_2SO_4=(SnSO_4)^{2+}+SO_4^{2-}+2H_2O$ при 30° равна $5\cdot10^{-2}$ и при 18° $2,8\cdot10^{-2}$. Дальнейшее комплексообразование, как показано ранее (РЖХим, 1956, 39160), происходит лишь при значительно большей конц-ии H_2SO_4. И. С.

57630. **К вопросу об аддитивности парахора растворов. Пухалик** (Zur Frage der Additivität der Parachore von Lösungen. Puchalik Marian), Acta phys. polon., 1955, **14**, № 5, 379—384 (нем.; рез. русс.)

Исследована зависимость парахора (П) р-ров от их конц-ии. Результаты измерений указывают, что аддитивность П встречается сравнительно редко. Предложены два ур-ния, выражающие зависимость П от конц-ии. Отмечено уменьшение П сильноразб. р-ров при возрастании конц-ии в случаях, когда П растворенного в-ва намного превышает П р-рителя Б. Ш.

57631. **Диаграммы относительная влажность — температура насыщенных растворов некоторых солей в интервале температур от 0° до 50° С. Уэкслер, Хасегава** (Relative humidity — temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0° to 50° C. Wexler Arnold, Hasegawa Saburo), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, **53**, № 1, 19—26 (англ.)

С помощью метода точки росы определена зависимость относительной влажности от т-ры воздуха, находящегося в равновесии с насыщ. р-рами солей: $LiCl\cdot H_2O$; $MgCl_2\cdot6H_2O$; $Na_2Cr_2O_7\cdot2H_2O$; $Mg(NO_3)_2\cdot6H_2O$; NaCl; $(NH_4)_2SO_4$; KNO_3 и K_2SO_4 в интервале т-р 0°— 50°. Установлено, что относительная влажность для всех солей, кроме NaCl, является непрерывной функцией т-ры. На диаграмме для NaCl наблюдается возрастание относительной влажности, начиная с 74,9% при 0° до максим. значения 75,6% при 30°, а затем постепенное уменьшение до 74,7%. Для насыщ. р-ров солей $Na_2Cr_2O_7\cdot2H_2O$ и $Mg(NO_3)_2\cdot6H_2O$ характерно изменение максимума относительной влажности с т-рой на 15% относительной влажности при росте т-ры от 0 до 50°. М. С.

57632. **Образование тройных ионов в ацетоновых растворах. Гриффитс, Лоренс** (Triple-ion formation in acetone solutions. Griffiths V. S., Lawrence K. S.), Research, 1955, **8**, № 10, S51—S52 (англ.)

Замеченная ранее (РЖХим, 1956, 479) аномалия эквивалентной электропроводности (Λ) $AgNO_3$ в ацетоновом р-ре может быть объяснена образованием тройного иона. Если Λ_0 и Λ_0^T отнести соответственно к простому и к тройному ионам при бесконечном разведении, то константы диссоциации (K) исходной ионной пары и (k) тройного иона можно выразить следующим образом: $K=C_{(\text{мин})}(\Lambda_{(\text{мин})}/2\Lambda_0)^2$ и $k=C_{(\text{мин})}\Lambda_0^T/\Lambda_0$, где индекс «мин» относится к конц-ии и к Λ в наблюдаемом минимуме электропроводности, согласно теории Робинсона и Стокса (РЖХим, 1956, 473). Из прежних опытных данных вычислены значения $K=4,6\cdot10^{-6}$ и $k=1,0\cdot10^{-2}$. В. А.

См. также: Растворимость 57500—57502. Диффузия 57368, 57424, 57447, 57722. Структура р-ров 57227, 57231, 57234, 57235, 57261, 57306, 57797. Кислотно-основные равновесия 57212. Твердые р-ры 57774. Др. вопр. 57435, 57509, 57799

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

7633. **Электрохимическая конференция в Польской Академии наук. Ваграмян А. Т.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 2, 260—262

57634. **Электрохимия. Агар, Рандлс** (Electrochemistry. Agar J. N., Randles J. E. B.), Annual Repts Progr. Chem., 1954, **51**, London, 1955, 103—117 (англ.)

Обзор. В. Л.

57635. **О разделении ионов по подвижностям. Бреслер С. Е., Пикус Г. Е.** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 1, 109—125

Развита феноменологич. теория разделения ионов по подвижностям на примере разделения изотопов (И) жидкого металла электролизом. Для стационарного распределения конц-ий одного из двух И получено выражение: $c/(1-c)^{1+\beta}=\exp\{-(x-x_0)\}$, где $c=n_1/n$, $x=x'/l$, $\beta=(D_2-D_1)/D_1$, x'— расстояние, $l=D_1/(\mu_1-\mu_2)E$; $n=n_1+n_2(v_2/v_1)$; n_1 и n_2 — числа ионов 1-го и 2-го И в единице объема, v_1 и v_2— их уд. объемы; μ_1 и μ_2— подвижности, D_1 и D_2— коэфф. диффузии; E — напряженность электрич. поля; x_0 — константа. Для нестационарного распределения конц-ий получено два решения: одно в форме ряда Фурье, другое — выраженное через функции вероятности. Первое решение удобно при больших значениях $t=t'D_1/l^2$ (t'— время), второе — при малых значениях t. Выведены ф-лы для кол-ва И Q, сконцентрированных у края трубки для стационарного и нестационарного случаев. При малых t ($x\gg t+2\sqrt{t}$) избыток И у края трубки выражается приближенно соотношением $Q=c_0(1-c_0)t$, где $c_0=c(x,0)$. Полученные закономерности применены к анализу эксперим. данных по разделению И Hg и Ga (РЖХим, 1954, 33864; 1955, 11263). Из величины Q вычислены разности подвижностей И этих элементов. Высказано предположение, что разделение ионов И металлов обусловлено различием их подвижностей, связанных с различием радиусов ионов И. В. Л.

57636. **Электропроводность и вязкость очень концентрированных водных растворов хлористого и азотнокислого гидразина. Сьюард** (The conductance and viscosity of highly concentrated aqueous solutions of hydrazinium chloride and hydrazinium nitrate. Seward Ralph P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 905—907 (англ.)

Измерены Λ, плотность, и вязкость η водн. р-ров хлористого гидразина (I) (при 25 и 95°) и азотнокислого гидразина (II) (при 25 и 95°) до конц-ий $c=100\%$ (при высоких т-рах). Для I найдена почти линейная зависимость ln Λ и ln η от $1/T$. Из наклона этих прямых для I найдены значения энергии активации процесса электропроводности: $\Lambda=a\exp(-A/RT)$ и вязкого течения: $\eta=b\exp(B/RT)$. Кривые ($\Lambda\eta$, c) для I и II проходят через минимум. Расчет по приведенным ур-ниям показывает, что для I температурный коэфф. η больше, чем Λ, и оба коэфф. проходят через минимум при увеличении c. Полученные результаты не согласуются с предложенными ранее ур-ниями (РЖХим, 1955, 25864). А. Г.

57637. **О температурном коэффициенте электродвижущей силы обратимых гальванических элементов, работающих при переменной концентрации. II. Ли** (Concerning the temperature coefficient of the emf of reversible galvanic cells operated at variable concentration. II. Li James C. M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2012—2013 (англ.)

Обсуждены ограничения в применимости ур-ния Гиббса—Гельмгольца $d\Delta F/dT=-\Delta S$ к обратимым гальванич. элементам (см. также РЖХим, 1955, 5338, 5339). Для открытых систем (обменивающихся в-вом с окружающей средой) выведено ур-ние $d\Delta F/dT=-\Delta S+\Sigma_i(\partial\Delta F/\partial c_i)_{T,c}(\partial c_i/dT)$, включающее концентрационные коэфф. $\partial\Delta F/\partial c_i$. Выведенное ур-ние применимо к обратимым гальванич. элементам, у которых со-

ХИМ

став одной или нескольких фаз изменяется при изменении т-ры. Ч. I см. J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1059. Н. Х.

57638. Влияние водной среды на потенциалы металлов. Ионин М. В., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1955, **11**, № 3, 44—55

Излагается попытка построения теории электродных потенциалов путем использования представлений Н. А. Изгарышева о строении двойного электрич. слоя и учета р-ций гидратации ионов, протекающих на поверхности металл/р-р. Предложено ур-ние, которое устанавливает связь электродного потенциала с активностью ионов металла и с константами скоростей р-ции гидратации и дегидратации ионов. Полученное ур-ние сопоставлено с опытными данными для отдельных электродов 1-го рода. Автор приходит к выводу, что в очень разб. р-рах электродные потенциалы принимают некоторые постоянные значения, обусловленные гидратацией поверхностного слоя металла. Н. Х.

57639. Исследование метода применения порошковых электродов. Томассн, Фронцкевич, Санчес (Badania nad metoda posługiwania się elektrodąmi proszkowymi. Tomassi W., Frąckiewicz A., Sanchez M.), Przem. chem., 1955, **11**, № 9, 492—493 (польск.; рез. англ., русс.)

Изучались вопросы, связанные с применением описанного ранее (РЖХим, 1956, 57569) порошкового электрода. Установлено, что воспроизводимые значения потенциала порошкового электрода получаются при применении в качестве электролита 0,5 *M* KCl и 0,5 *M* NaCl, а также р-ра 0,5 *г* KCl на 1 *л* азеотропной смеси воды и спирта. Показано также, что в случае исследования неметаллич. порошков применение в качестве отводящего электрода Ag,AgCl-электрода упрощенной конструкции (РЖХим, 1956, 3511) дает лучшие результаты, чем применение Pt-электрода, рекомендуемого для изучения металлич. порошков. Исследование влияния кол-ва порошка и степени погружения в него электрода показало, что для получения правильных результатов достаточно незначительного погружения электрода в порошок. В. Л.

57640. Потенциометрическое титрование в жидком аммиаке. VIII. Рабочий электрод сравнения $Hg/HgCl_2$ (насыщ.). Уотт, Соуардс (Potentiometric titrations in liquid ammonia. VIII. Mercury-saturated mercury (II) chloride working reference electrode. Watt George W., Sowards Donald M.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 9, 545—553 (англ.)

При т-рах от —36 до —41° измерена в жидк. NH_3 э. д. с. *E* концентрационной цепи; $Hg|HgX_2$ (c_{1T}), $MX'(c_{2T})||HgX_2(c_S)$, $MX'(c_{2R})/Hg$, где X и X'— ионы галоидов, M — K^+ или Na^+, *c* — мол. конц-ия, *R* и *T*— электрод сравнения и измеряемый электрод соответственно, 1, 2 — различные электролиты в р-ре, c_S— насыщ. р-р электролита. В случае $X_2 = Cl_2$ зависимость *E* от c_{1T} линейна. Потенциал электрода $Hg/HgCl_2$ относительно стандартного электрода Hg/HgJ_2 равен $-0{,}067 \pm 0{,}004$ *в*. При —37° $c_s = 0{,}019 \pm 0{,}004$ *M*. Электрод $Hg/HgCl_2(c_s)$ легко достигает постоянного потенциала, его можно считать обратимым и потому он вполне применим в качестве рабочего электрода сравнения. Путем измерения *E* соответствующей цепи найден средний молярный коэфф. активности (*f*) HgJ_2 при различных значениях ионной силы μ (для 0,1 н. HgJ_2 $f = 0{,}055$). Характер зависимости $\lg f$ от $\sqrt{\mu}$ свидетельствует от применимости предельного закона Дебая — Гюккеля вплоть до *c* 0,001 *M*. Потенциал электрода Hg/HgJ_2 воспроизводим при $c < 0{,}005$ *M* и быстро устанавливается. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 54719. А. Г.

57641. О возможном влиянии продуктов электродной реакции на электрофорез. Свенссон (On the possible interference of electrode reaction products in electrophoresis. Svensson Harry), Acta Chem. scand., 1955, **9**, № 10, 1689—1699 (англ.)

Исследован вопрос о сравнительных достоинствах и недостатках двух типов электродов, применяемых при электрофорезе с подвижной границей — «газирующих» (напр., Pt) и «негазирующих» (неполяризующиеся электроды, напр., Ag/AgCl). Установлено, что наиболее четкая и устойчивая против конвекционных искажений граница подвижной зоны pH в фосфатном и ацетатном буферных р-рах создается при применении Pt-электродов. Для обычных аналитич. целей достаточно 10-кратного отношения приэлектродного буферного объема к объему электрофоретич. канала. Предлагается новая простая конструкция сосуда для электрофореза. В. А.

57642. Электролиз неводных растворов. Субраманьян (Electrolysis of non-aqueous solutions. Subramanyan N.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1955, **2**, № 1, 24—25 (англ.)

Обзор. Библ. 7 назв. М. П.

57643. Теория перенапряжения и ее применения. Одюбер (La théorie de la surtension et ses applications. Audubert René), Bull. Soc. franç. électriciens, 1955, **5**, № 58, 678 (франц.)

Краткий обзор. В. Л.

57644. Наши представления о кинетике электродных процессов. Феттер (Unsere Vorstellungen über die Kinetik von Elektrodenprozessen. Vetter Klaus J.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7—8, 596—603 (нем.), дискусс. 603—604

Обзорный доклад на конференции Бунзеновского физ.-хим. о-ва. В дискуссии участвовали Бонме (Bonnemay M.) и Ланге (Lange E.). В. Л.

57645. Электрохимические процессы на металлических электродах. Геришер (Elektrochemische Vorgänge an metallischen Elektroden. Gerischer H.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 1, 20—29 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 48 назв. В. Л.

57646. Исследования по электролизу переменным током. III. Влияние концентрации на поляризационную емкость и поляризационное сопротивление. Ремик, Мак-Кормик (Studies on alternating-current electrolysis. III. Effects of concentration on polarization capacity and polarization resistance. Remick A. Edward, McCormick Herbert W.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 9, 534—544 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (сообщ. II, Silverman I., Remick A. E., J. Electrochem. Soc., 1950, **97**, № 10, 335) исследовался вопрос о влиянии конц-ии потенциал определяющих ионов (*c*), ионной силы (μ) и частоты переменного тока (*f*) на величину последовательно включенных емкости (C_S^*) и сопротивления (R_S^*) фарадеевской ветви эквивалентной схемы. Измерения проводились на Pt-электродах в 0,005—0,0425 *M* водн. р-рах $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6$ в отсутствие и в присутствии избытка индиферентного электролита (K_2SO_4 или $C_6H_5SO_3Na$) в интервале μ 0,23—0,68 при 200—5000 *гц*. При поляризации малыми плотностями тока обнаруживается независимая от *f* часть сопротивления, обозначаемая авторами R_L, локализующаяся на поверхности электрода. При постоянной *c* C_S^* возрастает, а R_L убывает с ростом μ. При постоянной μC_S^* и R_L увеличиваются с ростом *c*, причем R_L растет быстрее, чем *c*, а зависимость C_S^* от *c* в присутствии

достаточного избытка постороннего электролита линейка и dC_S^*/dc тем больше, чем ниже f; R_Δ (часть R_S^*, зависящая от f) почти не зависит от μ и убывает при росте c. Влияние c и f на C_S^* и R_S^* может быть объяснено в рамках теории Грэхэма (Grabame D. C., J. Electrochem Soc., 1952, **99**, 370C) только при условии допущения значительно большей скорости стадии разряда-ионизации, чем предполагалось до сих пор. И. З.

57647. Влияние добавок на катодную поляризацию при электроосаждении меди на катодах из монокристалла меди. Эклер, Уинклер (The effect of addition agents on cathode polarization during electrodeposition of copper at single crystal copper cathodes. Ekler K., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1756—1767 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 490; 9456) изучено влияние желатины (I) на катодную поляризацию (P) при электроосаждении Cu на различных гранях монокристаллов Cu из р-ра $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (125 г/л)+ + H_2SO_4 (100 г/л). Снимались кривые зависимости P от времени t. Показано, что начальное (P_i), максимальное ($P_{макс}$) и стационарное (P_s) значение P в присутствии и в отсутствие I зависят от кристаллографич. ориентации поверхности катода. В отсутствие I с увеличением плотности тока P_i увеличивается, а время достижения $P_{макс}$ уменьшается для всех кристаллов, но в разной степени. Изменение конц-ии H_2SO_4 от 50 до 200 г/л не влияет на P_i. В присутствии I (25 мг/л) кривые (P, t) на монокристалле Cu аналогичны кривым для поликристаллич. катода. P_i меняется от 265 до 365 мв, а P_s — от 200 до 270 мв с изменением ориентации кристаллов. Зависимость P_i от конц-ии I одинакова для всех кристаллов, но значения P_i различны. С изменением межплоскостного расстояния (d) P_i в присутствии I меняется так же, как и в отсутствие I. Аналогично меняется и $P_{(макс)}$ в отсутствие I. Адсорбция I на различных гранях кристалла различна и меняется с изменением d примерно так же, как P_i. Добавки Cl^- к электролиту без I не влияют на P_s. В присутствии I добавки Cl^- уменьшают P_s, но не влияют на $P_{(макс)}$. Найдено, что между величиной уменьшения P_s, вызванного ионами Cl^- в присутствии I, и увеличением P_s в присутствии одной I, но без Cl^-, имеется линейная зависимость. Отмечается, что P_i на электрополированной поликристаллич. поверхности Cu в отсутствие I находится между значениями P_i для различных монокристаллов. Высказывается мнение, что изменение P_i и $P_{(макс)}$ в отсутствие I и P_i в присутствии I с изменением ориентации кристаллов является следствием различного активационного перенапряжения на различных гранях. Влияние добавки I на P объяснено образованием комплексов с ионами Cu^{2+}. З. С.

57648. Электронномикроскопическое исследование медных осадков, полученных из сернокислых и цианистых ванн. Окада, Магари (Electron microscope studies on copper deposits from sulfate and cyanide baths. Okada Shinzō, Magari Saburō), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 10, 580—585 (англ.)

Проведены электронномикроскопич., рентгенографич. и оптич. исследования строения электролитич. осадков (ЭО) Cu, полученных при низких i (~1,6 ма/см²), в зависимости от применяемого электролита и характера подложки. Катодами служили холоднокатаная Cu-жесть, подвергнутая электрополировке, жесть, подвергнутая травлению и отожженная жесть, а также катоды, представляющие собой два кристалла известной ориентации. Установлено, что неоднородности ЭО, полученных при низких i, связаны с различной ориентацией кристаллов подложки. ЭО на монокристаллах воспроизводят строение последних, однако в зависимости от применяемого электролита кристаллы ЭО огранены различными гранями Так, для ЭО, полученных из сернокислых ванн, характерны плоскости (111) и (010), а для ЭО из цианистых электролитов — (130). Ю. П.

57649. Электролитическое осаждение плутония, америция и кюрия. Дедов В. Б., Косяков В. Н. В сб.: Исследования в обл. геологии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 250—262

Описаны опыты по электролитич. выделению Pu, Am и Cm в виде окисных катодных осадков. Предварительная разработка метода проведена с Sm и Ce. Наиболее прочные осадки Sm и Ce получены из смеси 50% спирта, 45% ацетона и 5% воды при плотности тока i = 0,2 ма/см². Pu^{3+} выделялся количественно при i = 5—10 ма/см² и pH 1,5—2 с плотностью покрытия (ПП) до 0,25 мг/см². Pu^{4+} был выделен на 97% из спирто-водно-ацетоновых р-ров при конц-ии к-ты 0,1 н. и i = 40 ма/см² (ПП до 0,3 мг/см²) Cm и Am в индикаторных конц-иях выделялись при i = 20 ма/см² из азотнокислых р-ров с pH 2—2,5. Извлечение составляет 99,6% для Cm и 99,7% для Am. Каждому значению pH соответствует определенное максим. значение доли в-ва, которая может быть выделена (40% при pH 1, ~100% при pH 2—4). В. Л.

57650. Микрокартина цементации меди никелевым порошком. Булах А. А., Драчевская Р. К., Ж. прикл. химии, 1953, **26**, № 11, 1225—1226

Микроскопич. наблюдения процесса цементации Cu из р-ра, содержащего $CuSO_4$, на Ni-порошке при 50° показали, что на одних участках поверхности Ni-зерен происходит отложение Cu, а на других — растворение Ni. Автор считает, что первоначально Cu отлагается на катодах микроэлементов, возникающих вследствие неоднородности поверхности Ni. С. Ж.

57651. Исследование катодных явлений при амальгамном электролизе. Капишинский (Štùdium katodických javov pri amalgámovej elektrolýze. Kapišinský Zeno), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 8, 494—503 (словац.; рез. русс., нем.)

Изучалось влияние микрогальванич. элементов из различных металлов на скорость разложения амальгамы (А) Na, которая измерялась по объему выделявшегося H_2. В отсутствие поляризации в ряду Mo^{6+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} каталитич. действие катионов уменьшается. Возникновение микрогальванич. элементов доказано непосредственными микроскопич. наблюдениями: выделение H_2 начинается из одного центра и распространяется на всю поверхность А. После разложения на поверхности А заметны цвета соответствующих гидроокисей. Аналогичные явления наблюдаются и при нанесении опилок данного металла на поверхность А. При электролизе р-ра NaCl объемное содержание H_2 в Cl_2 при увеличении конц-ии c нержавеющей стали (8% Ni, 18% Cr, 73,4% Fe, 0,1% Mo) в р-ре возрастает по ур-нию H_2 (в%) = 1,20 $c^{1,09}$. С. Ж.

57652. Исследования неоднородности поверхности электрода при помощи радиоактивных индикаторов. Хайсинский (Untersuchungen über die Heterogenität von Elektrodenoberflächen mit radioaktiven Indikatoren. Haissinski M.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7-8, 750—751 (нем.)

Методом радиоактивных индикаторов изучались процессы электролитич. выделения радиоактивных Po, Bi, Pb, Pa, Ru и Te на Au, Pt, Pd, Ag, Ni, Ta, Pb, W и на других металлах из чрезвычайно разб. р-ров (от 10^{-3} до $3 \cdot 10^{-16}$ *M*). Выяснялась зависимость крит. потенциалов выделения (ПВ) от конц-ии соли в р-ре и от состояния поверхности электрода (Э), зависимость кол-ва осажденного металла от потенциала Э, а также распределение металла между р-ром и Э в состоянии равновесия при определенных потенциалах. ПВ в некоторых случаях изменяются с конц-ией в соответствии с ур-нием Нернста, зависят от природы металла Э и от предварительной обработки Э, напр. от предварительной поляризации. Кол-во осажденного металла в состоянии равновесия (a_d) связано с потенциалом Э (E) и с кол-вом оставшегося в р-ре металла (a_s) ур-нием Герцфельда $E = (RT/zF)\ln(a_d/a_s)$. Распределение металла в состоянии равновесия при постоянном потенциале описывается одним или двумя ур-ниями изотермы Фрейндлиха $a_d = k \cdot a_s^{1/n}$. Для отдельных случаев приведены величины $1/n$. Автор полагает, что полученные опытные данные могут рассматриваться как косвенные доказательства неоднородности поверхности Э, обусловленной прежде всего статистич. неодинаковостью энергий связи поверхности с выделившимися на ней атомами, а также микроскопич. или ультрамикроскопич. неоднородностью поверхности.
Н. Х.

57653. Об энергии активации разряда иона водорода и проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике. Полторак О. М., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2249—2255

Дискуссионная статья в связи с возражениями М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина (РЖХим, 1956, 54066) против статьи автора (РЖХим, 1955, 28576). Рассмотрены вопросы о зависимости теплового эффекта разряда иона H^+ от природы металла, об энергетич. соотношениях при элементарном акте разряда иона водорода, об использовании ур-ния Бренстеда в теории замедленного разряда, о вычислении коэфф. этой теории, о работах М. И. Темкина по электрохим. кинетике и о проблеме абс. потенциала в электрохим. кинетике.
В. Л.

57654. Кинетика катодного выделения водорода. Кнорр (Kinetik der kathodischen Wasserstoffentwicklung. Knorr C. A.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7-8, 647—656; дискусс. 656—659 (нем.)

Обзорный доклад на конференции Бунзеновского физ.-хим. об-ва. Изложены также опытные данные Каммермайера (Kammermaier H., работа в печати), полученные при изучении зависимости сопротивления и емкости Pt-, Pd-, Au-, Rh- и Hg- электродов в переменном токе от частоты при одновременном пропускании постоянного катодного тока, и результаты аналогичных измерений для Ni-электрода в 2 н. H_2SO_4. Автор приходит к заключению, что на очень чистых благородных металлах, обладающих высокой каталитич. активностью по отношению к р-ции рекомбинации водородных атомов, перенапряжение обусловлено медленностью диффузии H_2 от электрода, на недостаточно активных благородных металлах перенапряжение связано с медленностью рекомбинации атомов водорода, а на Hg перенапряжение обусловлено медленностью стадии разряда. В дискуссии участвовал Бокрис (Bockris J. O'M).
Н. Х.

57655. Изменение твердости Pd при катодном выделении водорода. Сугено, Ковака (Hardening of Pd by cathodic hydrogen. Sugeno Takesi, Kowaka Masamichi), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 8, 1063—1064 (англ.)

Исследована твердость различных образцов Pd при электролитич. выделении водорода на Pd. Найдено, что переход α-формы в β-форму в процессе катодной поляризации ($i = 3{,}6$ *ма/см²*) сопровождается появлением максимумов на кривых зависимости твердости от продолжительности поляризации, после чего твердость достигает постоянного значения. При анодной поляризации α-формы Pd (исходный образец — отожженный Pd) наблюдается постепенное уменьшение твердости; для β-формы кривая твердости проходит через максимум, и окончательное значение твердости несколько выше, чем для исходного образца. На основании полученных данных авторы делают вывод, что механизм изменения твердости под действием водорода различен для α- и β-форм Pd. По мнению авторов, повышенное значение твердости (по сравнению с твердостью исходного образца) образца β-формы Pd после полного удаления водорода можно объяснить появлением плоскостей скольжения в зернистой структуре Pd.
М. П.

57656. Электрическое сопротивление пузырьков газа, образующихся на электроде. Часть 2. Поведение пузырьков газа и их влияние на изменение электрического сопротивления во время электролиза. Нагаура, Муракава (電極に發生するザスの電氣抵抗について. 第2報. 電解中のザス泡の發生狀態と電氣抵抗の變化. 一浦茂男, 村川享男), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 6, 304—308 (япон.; рез. англ)

Для изучения поведения газообразных H_2 и O_2, образующихся на поверхности Pt-электродов при электролизе H_2SO_4, проведено микроскопич. наблюдение образования и выделения пузырьков газа и исследовано изменение внутреннего сопротивления электролитич. ячейки за счет передвижения пузырьков газа. При конц-ии $H_2SO_4 > 30\%$ поведение газовых пузырьков на поверхности анода и катода сходно. В более разб. р-ре при повышении степени его разбавления диаметр пузырьков O_2 увеличивается, тогда как наибольший диаметр пузырьков H_2 наблюдается в 0,1 н. H_2SO_4. Показано, что при удалении пузырьков газа с электрода внутреннее сопротивление падает; изменение сопротивления на катоде выше, чем на аноде; в разб. H_2SO_4 с увеличением плотности тока сопротивление на катоде увеличивается, а на аноде уменьшается. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 35494.
В. К.

57657. Электрохимическое поведение труднорастворимых солей. Эль (Das elektrochemische Verhalten schwerlöslicher Salze. Oel H. J.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 10, 1044—1048 (нем.)

Обсуждается возможность различать несколько электрохим. состояний системы, образующейся при выпадении осадка труднорастворимой соли, на примере осадка AgJ, выпадающего после прибавления р-ра KJ к р-ру $AgNO_3$, при предположении об идеальном поведении твердой и жидкой фаз. Состояние системы определяется величиной измеренного по отношению к н. в. э. потенциала (φ) Ag/AgJ-электрода, находящегося в соответствующем р-ре. Возникновение φ связано с образованием двойного электрич. слоя из избыточных зарядов твердой фазы, обусловленных адсорбцией Ag^+ или J^- на AgJ, и противоположных зарядов жидкой фазы. Рассмотрены следующие состояния системы, характеризуемые значениями $\varphi = \varphi_n$ (индекс $n = 1, 2$ и т. д. относится к соответствующему случаю): 1. В точке эквивалентности $\varphi_1 = 324$ *мв*. 2. В нулевой точке адсорбции число ионов Ag^+ и J^- в твердой фазе одинаково; φ_2, определенное разными методами, имеет среднее значение 475 *мв*, что соответствует конц-ии Ag^+ $10^{-5,6}$ н. 3. В точке нулевого заряда твердая фаза не имеет избыточных зарядов; $\varphi_3 = 480 \pm 30$ *мв*. Для AgJ, в отличие от соединений с ионами переменной валентности, $\varphi_3 = \varphi_2$. 4. В электрокинетич. нулевой

точке меняется знак электрокинетич. подвижности; φ_4 имеет значение 450—500 *мв*. 5. В точке коагуляции наблюдается наименьшая стабильность коллоида; φ_5 составляет 475±20 *мв*. 6. В точке истинного конца титрования суммарное число Ag^+ в твердой и жидкой фазах равно суммарному числу J^- в обеих фазах; когда адсорбирующим действием поверхности AgJ можно пренебречь, $\varphi_6 = \varphi_1$; при увеличении поверхности AgJ φ_6 отлично от φ_1, но не превышает φ_2. 7. В конечной точке потенциометрич. титрования наблюдается перегиб потенциометрич. кривой; φ_7 зависит от величины поверхности осадка и конц-ии ионов. Автор указывает, что, несмотря на совпадение φ в случаях 2, 3, 4 и 5, эти величины имеют в действительности различный физ. смысл и их совпадение имеет место только в связи с монотонным падением потенциала в диффузной части двойного слоя. В присутствии поверхностноактивных в-в монотонное падение потенциала нарушается; поэтому добавка 1% ацетона к рассматриваемой системе изменяет φ_4 до 600 и φ_5 до 550 *мв* (значения φ_1, φ_2 и φ_3 остаются прежними). Г. Ф.

57658. **Определение удельной поверхности пористых электродов методами измерения емкости.** **Ксенжек О. С., Стендер В. В.,** Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 487—490

Проведен расчет уд. емкости (C) двойного электрич. слоя пористого электрода (ПЭ) с целью определения его истинной поверхности. Рассматривается случай, когда размеры частиц ПЭ существенно превышают молекулярные размеры, внутренняя поверхность значительно больше габаритной и когда омич. сопротивлением массы ПЭ можно пренебречь по сравнению с сопротивлением электролита в порах. Из данных, полученных снятием кривых заряжения, C может быть рассчитана по приближенной ф-ле $C = (4/\pi)\ I_0^2\rho\ (t/\varphi_0^2) \times 10^6$ *мкф/см³*, где I_0 — ток заряжения, ρ — омич. сопротивление электролита в порах, t — время, φ_0 — потенциал на наружной поверхности электрода. Для расчета C ПЭ на основании данных измерения переменным током малой амплитуды получена ф-ла $C = (\rho/\omega Z^2)\cdot 10^6$ *мкф/см³*, где ω — угловая частота, Z — комплексное сопротивление электрода. Результаты вычисления уд. поверхности пористых графитовых электродов с использованием значений C, измеренных обоими методами, согласуются друг с другом. И. К.

57659. **О природе пассивирующей пленки на железе в кислых растворах.** **Сухотин А. М.,** Успехи химии, 1956, **25**, № 3, 312—328

Обзор. Библ. 45 назв. М. П.

57660. **Полярографическая конференция в Варшаве.** **Ходковский** (Konferencja polarograficzna w Warszawie. Chodkowski Jerzy), Problemy, 1956, **12**, № 3, 211—212 (польск.)

57661. **Электролиз при постоянном потенциале.** **Мидзугути, Судзуки** (定電位電解.水口純,鈴木周一), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, 1953, **11**, № 7, 249—252 (япон.)

Обзор. Библ. 18 назв. М. П.

57662. **Полярографические исследования фотографических проявителей с использованием вращающегося платинового электрода.** **Кикути** (白金回轉極ポーラログラフ. 菊池眞一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 490—494 (япон.)

Обзор. Библ. 8 назв. М. П.

57663. **Полярографическая интерпретация электрометрического анализа.** **Исибаси, Фудзинага** (ポーラログラフイーと電氣滴定法. 石橋雅義, 藤永太一郎), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 494—500 (япон.)

Обзор. Библ. 33 назв. М. П.

57664. **Органические реагенты и полярография.** **Синагава** (有機試薬とポーラログラフ法. 品川睦明), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 500—505 (япон.)

Обзор. Библ. 252 назв. М. П.

57665. **Развитие экспериментальных полярографических методов.** **Судзуки** (ポーラログラフ實驗法の進步. 鈴木信), 電氣化學 Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 506—512 (япон.)

Обзор. Библ. 33 назв. М. П.

57666. **Роль полярографии в фармакологии.** **Иссики** (薬學領域におけるポーラログラフイーの現況.一色孝), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 512—516 (япон.)

Обзор. Библ. 73 назв. М. П.

57667. **Полярография в Америке.** **Танака** (米國におけるポーラログラフイー. 田中信行), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 516—521 (япон.)

Обзор. Библ. 16 назв. М. П.

57668. **О причинах появления «вторых потенциалов» при катодном выделении металлов из ацетоновых растворов.** **Озеров А. М., Яковлева А. В.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 124—129

В продолжение исследований одного из авторов (РЖХим, 1954, 32163; 1955, 5343) и в связи с ранее опубликованной работой (Кудра О. К., Туров П. П., Ж. физ. химии, 1951, 4, 391) изучено электроосаждение ряда металлов из ацетоновых р-ров на капельном Hg-катоде. Показано, что при электроосаждении Cd, Cu, Zn, Bi и Sr на фоне 0,5 н. $LiNO_3$ «вторые потенциалы» имеют примерно одинаковое значение (∼—2 *в*). На поляризационной кривой для подкисленного р-ра CdJ_2 имеются 3 перегиба: первый отвечает разряду ионов Cd^{2+}, а второй (—1,5 *в*) разряду ионов H^+; третий перегиб наблюдается также при $E \approx -2$ *в*. Высказывается мнение, что «вторые потенциалы» обусловлены не разрядом сложных комплексных ионов различных металлов, а одним и тем же электрохим. процессом (возможно, катодным восстановлением ацетона). З. С.

57669. **Полярография трехвалентных сурьмы и мышьяка. Катодное восстановление трехвалентной сурьмы в концентрированной соляной кислоте и анодное окисление арсенита и стибнита в концентрированном растворе гидроокиси натрия.** **Хейт** (Polarography of tripositive antimony and arsenic. Cathodic reduction of antimonous in strong hydrochloric acid and anodic oxidation of arsenite and stibnite in strong sodium hydroxide. Haight G. P., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 15, 3848—3851 (англ.)

Для катодной волны Sb (3+) в конц. HCl график $\{E, \lg[i/(i_d - i)]\}$ является линейным с коэфф. наклона —0,020 *в*, что соответствует обратному трехэлектронному восстановлению. Характер зависимости ($E_{1/2}$, $\lg \times [Cl^-]$) при $[H^+] = \text{const}$ показывает, что восстанавливаются ионы $SbCl_4^-$. As (3+) дает в р-рах KOH (0,5—10 *M*) обратимую двухэлектронную анодную волну с $E_{1/2} = -0{,}276 - 0{,}029 \lg a_{OH^-}$ (насыщ. к. э.). Для анодной волны Sb (3+) коэфф. наклона графика $[E, \lg[i/(i_d - i)]$ равен 0,47—0,037 *в* при $[OH^-]$ 1—10 *M* и не меняется при повышении т-ры; $E_{1/2} = -0{,}453 - 0{,}060 \lg a_{OH^-}$, что соответствует р-ции $2OH^- + Sb(OH)_4^- \rightarrow Sb(OH)_6^- + 2e$. Катодная волна Sb (3+) в щел. среде в 1,5 раза выше анодной, причем коэфф. наклона прямой $[E, \lg[i/(i_d - i)]$ равен 0,076 *в*. С. Ж.

57670. **Полярографическое восстановление иона гексаамминаката кобальта (3+). III. Влияние ком-**

плексообразующих электролитов. Лейтинен, Франк, Кивало (Polarographic reduction of hexamminecobalt (III) ion. III. The effect of noncomplexing electrolytes. Laitinen H. A., Frank A. J., Kivalo P.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 12, 2865—2869 (англ.)

В 0,1 *M* $NaClO_4$, NaCl и $NaNO_3$ при конц-ии $0,5 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-3}$ *M* при восстановлении ионов гексаммиаката Co(3+) (I) наблюдаются две волны с $E_{1/2}=$ =—0,250 и —1,230 *в* (насыщ. к. э.). При более высокой конц-ии I ток с ростом *E* возрастает, а затем уменьшается и достигает минимума (M). При более отрицательных *E* ток вновь возрастает. В M ток не зависит от конц-ии I. Высота второй волны I пропорциональна конц-ии I и имеет нормальную величину. В $NaNO_3$ и в присутствии солей галоидов вторая волна начинается примерно на 200 *мв* положительнее. Доказано, что при восстановлении I высвобождается NH_3. При конц-ии I $2 \cdot 10^{-3}$ *M* M находится при —0,8 и —1,0 *в*, а при более высокой конц-ии I спад тока происходит раньше (~ —0,5 *в*). Авторы считают, что M появляется в результате образования пленки $Co(OH)_2$. Добавки желатины (0,02%) устраняют M и смещают волну I в отрицательную сторону; M исчезают также при увеличении конц-ии фона. Интервал pH, в котором наблюдается M, различен для разных буферных р-ров. Добавки $Co(NO_3)_2$ к 0,1 *M* $NaClO_4$, содержащему 0,01% желатины и 10^{-3} *M* I, не изменяют высоту второй волны до конц-ии 10^{-3} *M*. В 1 *M* NaBr волна I искажается, но восстановление I начинается раньше. Еще большее искажение наблюдается в р-рах 1 *M* KSCN и 0,1 *M* NaJ; при этом восстановление I начинается раньше, но оно маскируется анодным растворением Hg. Показано, что в присутствии ионов галоидов I окисляет Hg с образованием ионов Hg^{2+}, которые и восстанавливаются. Ток в M пропорционален высоте столба Hg и обратно пропорционален времени в течение жизни капли. В р-рах различных электролитов с известной вязкостью (η) i_d обратно пропорционален $\eta^{1/2}$; i_d уменьшается с ростом заряда аниона фона. $E_{1/2}$ первой волны сдвигается на 0,2 *в* в отрицательную сторону при переходе от 1 *M* NO_3^- к 1 *M* SO_4^{2-}. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 7230. С. Ж.

57671. Полярографическое исследование некоторых координационных *цис*- и *транс*-соединений кобальта. Хольцкло, Шиц (Polarographic study of several *cis* and *trans* coördination compounds of cobalt. Holtzclaw Henry F., Jr, Sheetz David P.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 13, 3053—3058 (англ.)

Для *цис*- и *транс*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ (I), $[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$ (II), $[Co(en)_2(NCS)(NO_2)]Cl \cdot H_2O$ (III), $[Co(en)_2(NH_3)_2]J_3$ (IV), $[Co(en)_2(NH_3)(NO_2)]Br_2$ (V), $[Co(en)_2(NH_3)(NCS)](CNS)_2$ (VI), а также α- и β-$Co(CH_2NH_2COO)_3$ (VII) и α- и β-$Co(CH_3CHNH_2COO)_3$ (VIII) (en — этилендиамин) изучалось восстановление Co(3+) в Co(2+). Судя по коэфф. наклона графика $[E, \lg(i_d - i)/i]$, все волны необратимы. *Цис*- и *транс*-II, III, V и VI дают две волны; $E_{1/2}$ второй волны для всех этих соединений равен — 0,40 *в* (насыщ. к. э.). Авторы считают, что вторая волна соответствует восстановлению аква-формы, находящейся в равновесии с обычной формой иона, которая дает первую волну. $E_{1/2}$ первой волны *цис*-соединений, у которых имеется две отрицательные группы (I—III), более положительны, чем $E_{1/2}$ для соответствующих *транс*-изомеров. *Цис*- и *транс*-изомеры соединений, содержащих одну отрицательную группу или совсем их не содержащих (IV—VI), восстанавливаются с одинаковой степенью легкости ($E_{1/2}$ практически равны). *Цис*-изомеры диффундируют несколько медленнее, чем соответствующие *транс*-изомеры. VII изучались в нейтр. и кислых, а VIII — только в кислых р-рах. В одинаковой среде оба изомера (α и β) восстанавливаются одинаково легко. Изучена возможность полярографич. идентификации *цис*- и *транс*-изомеров в отсутствие фона. В случае I, II и III значения i_d для *цис*- и *транс*-изомеров заметно различаются, однако точные измерения затруднительны. С. Ж.

57672. Полярографическое поведение изомерных неорганических координационных соединений. Хольцкло (Polarographic behavior of isomeric inorganic coördination compounds. Holtzclaw Henry F., Jr), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 300—304 (англ.)

Для волны *цис*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ [Co(3+) → →Co(2+) и Co(2+) → Co] в отсутствие фона и в присутствии желатины (I) или камфоры (II) значения i_d несколько больше, чем для волн *транс*-изомера. I и II частично подавляют максимумы, но влияют на i_d. i_d уменьшаются со временем, вероятно, из-за гидролиза возникающих аквокомплексов. Добавки этанола подавляют максимумы; в 75%-ном этаноле вторая волна не наблюдается. Изучено также восстановление *цис*- и *транс*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$, $[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$ и $[Co(en)_2(NCS)(NO_2)]Cl \cdot H_2O$ (en — этилендиамин). Показано, что образование электролита при восстановлении (освобождение аддендов) и наличие максимумов затрудняют распознавание *цис*- и *транс*-изомеров в отсутствие фона. Полярографию в присутствии фона см. в пред. реф. С. Ж.

57673. Полярография некоторых координационных соединений платины. I. Ионы гексамминплатины (4+) и три-(этилендиамино)-платины (4+). II. Ионы типа галогенпентамминплатины (4+). Холл, Плауман (Polarography of some coordination compounds of platinum. I. Hexammineplatinum (IV) and tris(ethylenediamine)platinum (IV) ions. II. Ions of the halogeno-pentammine platinum (IV) type. Hall J. R., Plowman R. A.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 2, 158—172 (англ.)

I. На фоне 0,1 *M* KNO_3 или 0,1 *M* KCl ионы $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ (I) и $[PtEn_3]^{4+}$ (II) (En — этилендиамин) дают необратимую (судя по коэфф. наклона) волну с хорошо выраженной площадкой $i_{пр}$. Определены эквивалентные электропроводности и путем экстраполяции найдены значения Λ_0 для I и II (~184 и 176 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}); по ур-нию Нернста вычислены коэфф. диффузии ($D_{0I} = 6,71 \cdot 10^{-6}$ и $D_{0II} = 7,16 \cdot 10^{-6}$ *см*^{2}/*сек*). Значения D_0 использованы для вычисления числа электронов *n*, участвующих в р-ции, по исправленному ур-нию Ильковича ($n \approx 2$). Волны I и II имеют точку перегиба, соответствующую $n = 1$. График $[E, \lg i/(i_{пр} - i)]$ состоит из двух пересекающихся прямых, а на графике $(\Delta i / \Delta E, E)$ имеются два близко расположенных пика, соответствующих $E_{1/2}$ двух близких волн. Значения $E_{1/2}$ равны —0,18 и —0,28 *в* для I и —0,20 и —0,3 *в* для II (насыщ. к. э.). Добавки желатины сдвигают волны I и II в отрицательную сторону и усиливают перегиб. При —1,3 *в* в случае I и при —1,2 *в* в случае II на кривых имеется подъем *i*. Поляризационные кривые для р-ров, содержащих $[PtEn_2]^{2+}$ (III) и $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (IV), имеют только упомянутый подъем тока. Полученные результаты показывают, что восстановление I и II происходит через промежуточное образование Pt (3+). При более отрицательных потенциалах, чем —1,3 *в*, III и IV восстанавливаются до металлич. Pt, которая, находясь на поверхности Hg в активном состоянии, снижает перенапряжение H_2 (наблюдалось образование пузырьков H_2 на Hg). На фоне 0,1 *M* KNO_3 + +1 н. NH_4OH I и II дают волны без перегибов, соответ-

ствующие необратимому восстановлению с $n = 2$. ($E_{1/2}$ равны — 0,540 для I и —0,586 *в* для II). Все $i_{пр}$ пропорциональны конц-иям I и II. Предполагается, что сдвиг волны в отрицательную сторону при добавлении NH_4OH связан с возникновением новых ионов по р-ции $[Pt(NH_3)_6]^{4+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H^+$, которая в щел. среде сдвинута вправо.

II. На фоне 0,1 *M* KNO_3, 0,1 *M* KCl или 0,1 *M* KNO_3 + 1 *M* NH_4OH ион $[Pt(NH_3)_5OH]^{4+}$ (V) дает одну необратимую волну с $n = 2$ и хорошо выраженной площадкой $i_{пр}$. Определены Λ_0 (168 и 158 для III и IV) и вычислены D_0 ($8{,}22 \cdot 10^{-6}$ и $7{,}71 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*). На фоне 0,1*M* KNO_3 $E_{1/2} = -0{,}438$*в*, на фоне 0,1*M* KCl $E_{1/2} = -0{,}475$ *в* и на фоне 0,1 *M* KNO_3 + 1 н. NH_4OH $E_{1/2} = -0{,}560$ *в* (насыщ. к. э.)На фоне 0,1 *M* KNO_3 ион $[Pt(NH_3)_5Cl]^{4+}$(VI) дает необрат. двухэлектронную волну с $n = 2$ и хорошо выраженным плато $i_{пр}$. $E_{1/2} = +0{,}056$*в*. На фоне 0,1 *M* KCl и 0,1 *M* KNO_3+ 1 *M* NH_4OH на волну IV налагается волна анодного растворения Hg. При этом на волне IV имеются максимумы, которые устраняются добавкой 0,01% желатины. Волна восстановления $[Pt(NH_3)_5Br]^{4+}$ (VII) на фоне 0,1 *M* KCl начинается от $E = 0$ *в*. Судя по величине $i_{пр}$, $n = 2$. $i_{пр}$ пропорциональны конц-иям V—VII. При *E* около —1,3 *в* на кривых начинается подъем *i*. При *E* первой волны V—VII восстанавливаются до ионов, содержащих Pt(2+), а при *E* отрицательнее —1,3 *в* — до металлич. Pt. При замене NH_3 в $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ наблюдается сдвиг $E_{1/2}$ в отрицательную сторону в ряду заместителей $Br \leqslant Cl < NH_3 < OH$. С. Ж.

57674. Ингибиторы коррозии и полярографические максимумы. Гейтос (Corrosion inhibitors and polarographic maxima. Gatos Harry C.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 9, 433—441 (англ.)

Исследована эффективность большого числа главным образом органич. в-в, известных как ингибиторы коррозии малоуглеродистой стали (в 1 н. H_2SO_4), Al и Cu, в качестве подавителей полярографич. максимумов (M) O_2, Pb^{2+} и Ni^{2+}. Отмечена аналогия в этих двух действиях поверхностноактивных в-в. Так, все ингибиторы коррозии сильно подавляют один или несколько из указанных M. Менее эффективные ингибиторы слабее подавляют M, а неингибиторы подавляют M совсем слабо. Ингибиторы катодных процессов хорошо подавляют отрицательные M (Ni^{2+}), а ингибиторы анодных процессов — положительные M (O_2 и Pb^{2+}). Общие ингибиторы подавляют как положительные, так и отрицательные M. Изучено влияние pH на M. Максимум O_2 полностью устраняется при pH $\sim$1; он возрастает до pH 2,5 и остается постоянным при более высоких значениях pH. При pH 1 M Ni^{2+} также в значительной степени подавлен; он возрастает при повышении pH, остается постоянным при pH 3—5 вновь быстро возрастает при pH > 5. Эффективность подавления M Ni^{2+} алифатич. и ароматич. аминами, которые ингибируют коррозию благодаря адсорбции, возрастает с ростом конц-ии, а при данной конц-ии тем выше, чем выше мол. вес. По мнению автора, изучение полярографич. M является удобным методом изыскания ингибиторов коррозии. С. Ж.

57675. Полярографическое восстановление формальдегида в смеси этанол-вода. Ралькова (Polarografická redukce formaldehydu ve směsi ethanol-voda. Rálková Jarmila), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 8, 469—475 (чеш.; рез. русс., нем.)

Кинетич. волна формальдегида (I) в водно-этаноловых буферных р-рах значительно ниже, чем в водн. р-рах. При постоянной конц-ии этанола (II) зависимость высоты волны I от pH та же, что и в водн. р-рах: до pH $\sim$ 13 кинетич. ток i_k возрастает, а затем уменьшается. При постоянном pH увеличении конц-ии II (*c*) от 0 до 60% вызывает снижение волны I; при более высокой конц-ии II волна I вновь возрастает. Кривая ($i_к$, *c*) подобна кривой (i_d, *C*), вычисленной по ур-нию Ильковича с учетом изменений вязкости р-ра, но $i_к \ll i_d$. С ростом т-ры $i_к$ возрастает. Зависимость lg $i_к$ от $1/T$ линейная, что согласуется с теорией кинетич. токов. При всех *c* температурный коэфф. $i_к$ составляет 10% на градус. Расчет показывает, что в присутствии II заметно снижается скорость дегидратации с образованием активных молекул I. В 50%-ном II при разбавлении буферного р-ра волна I не снижается, как в водн. р-рах, что указывает на отсутствие каталитич. действия анионов. С. Ж.

57676. Полярография террамицина. Крестынова-Телупилова О., Мачак В., Шантавый Ф., Chem. listy, 1953, **47**, № 4, 636—638 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 2, 234—237 (рез. нем.)

Террамицин (I) во всем интервале pH буферных р-ров Бриттона — Робинсона, Серенсена и Вольполя дает волны, высота которых пропорциональна конц-ии I. Сравнением высот волн эквимолярных р-ров колхицина, цинхотоксина и I установлено, что при восстановлении молекулы I расходуется 4 электрона. В кислой среде восстановление протекает в 2 стадии. Характер восстановления зависит от pH. Повидимому, восстанавливаются две карбонильные группы I. На форму волны в щел. среде влияет H_3BO_3; вероятно, происходит образование комплексов восстановленной формы I с H_3BO_3, так как вторая волна I сдвигается в положительную сторону. I и подобный ему ауреомицин ведут себя различно в р-рах, содержащих H_3BO_3. После метилирования I диазометаном 2 двухэлектронные волны наблюдаются только в щел. среде. Апотеррамицин, в который I переходит при 60° в 1,5 н. HCl, дает волну во всем интервале pH буферного р-ра Бриттона — Робинсона. В кислой среде волна разделяется на две. В щел. среде высота волны увеличивается с ростом pH, но не превышает половины высоты волны I. С. Ж.

57677. Применение катоднолучевой полярографии к вращающимся платиновым электродам. Шейн, Гриттенден (Application of the cathode-ray polarography to rotating platinum electrodes. Shain Irving, Grittenden A. L.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 2, 281—284 (англ.)

Применение вращающегося Pt-электрода затрудняется медленным смещением i_d во времени. Описывается прибор, позволяющий регистрировать поляризационные кривые за короткие промежутки времени. Скорость изменения потенциала (dv/dt) изменялась от 0,1 до 1 *в/сек*. В 0,5 *M* KCl J^- дает две анодные волны, из которых вторая вдвое выше первой; $E_{1/2}$ 0,47 и 0,75 *в* (насыщ. к. э.). В 0,1 *M* KNO_3 и в 5 *M* H_2SO_4 J^- дает одну анодную волну ($E_{1/2}$ соответственно 0,47 и 0,32 *в*). В 0,1 *M* NaOH $[Fe(CN)_6]^{4-}$ дает хорошо выраженную волну с $E_{1/2}$ 0,26 *в*. В 5 *M* H_2SO_4 JO_3^- дает хорошую катодную волну ($E_{1/2}$ 0,43 *в*). В р-рах, содержащих KNO_3 и NH_4OH, Ag^+ дает хорошую волну; $E_{1/2} \approx -0{,}20$ *в* и изменяется с конц-ией Ag^+ и NH_4OH. В 0,4—4 *M* KCl гидрохинон дает волну с $E_{1/2} \approx -0{,}5$ *в*. Fe^{2+} в большинстве электролитов дает нерегулярные волны. Во всех случаях более воспроизводимые результаты получаются при регистрации кривых, начиная от *E*, при котором ток мал. Во всех случаях, кроме окисления Fe^{2+}, i_d пропорционален конц-ии в пределах 10^{-4}—$5 \cdot 10^{-3}$ *M*. С. Ж.

57678 К. Ионы водорода, их определение и значение в чистой и промышленной химии. Том. I. Изд. 4-е. Бриттон (Hydrogen ions: their determination and importance in pure and industrial chemistry. Vol. I. 4 th ed. rev. and enlarg. Britton Hubert Thomas Stanley. London, Chapman and Hall, 1955, XIX, 476 p., ill., 70 sh.) (англ.)

57679 К. Введение в практическую полярографию. Гейровский, Зуман (Wstep do polarografii praktycznej. Heyrovsky Jaroslav, Zuman Petr. Tłum. z česk. Warszawa, Panstw. Wydawn Nauk., 1956, 252 s., il., dodatek 15 s., 22 zł) (польск.)

57680 Д. Кинетика трехвалентных ионов хрома в процессе хромирования. Мицкус М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1956

57681 Д. Полярографическое исследование некоторых координационных соединений железа. Толзман (A polarographic study of some coordination compounds of iron. Tolzmann James A.— Doct. diss. Indiana Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1309 (англ.)

См. также: Электроосаждение металлов 58734, 58735, 58749, 58750, 58752—58754, 58758—58760, 58778. 58780, 58781, 60417. Коррозия 58743, 58744, 60391—60395, 60418, 60430, 60435, 60437, 60453. Полярография 57781, 57880, 58352, 58367, 58390, 58415, 58439, 58440, 60170; 16988 Бх, 16989Бх, 17040Бх. Хим. источники тока 58769, 58770. Электропроводность 57448, 57628, 57632, 57696, 57770, 58457. Методика электрохим. измерений 58772. Газовая электрохимия 57210. Др. вопр. 57344, 57536, 57539, 57569, 57922, 57930, 58557, 58577—58580, 58599, 58731—58733, 58773, 58791; 16987Бх.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

57682. Адсорбция метиленовой сини на песках с высоким содержанием кремнезема. Митчелл, Пул, Сегров (Adsorption of methylene blue by high-silica sands. Mitchell G., Poole P., Segrove H. D.), Nature, 1955, **176**, № 4491, 1025—1026 (англ.)

Измерена адсорбция (А) метиленовой сини (I) на 65 образцах высококремнеземистых песков (II) из 45 различных месторождений. Во всех случаях уд. поверхность, доступная для молекул I, в несколько раз превышает внешнюю поверхность зерен II. Обработка II 0,1—40%-ными р-рами плавиковой к-ты или 1 н. NaOH с последующей промывкой разб. к-той, измельчение II, а также искусственное покрытие II слоем Fe_2O_3 или Cr_2O_3 уменьшают А I. Сделан вывод, что адсорбирующий слой на поверхности II состоит из мелкодисперсного рыхлого слоя кремнезема (но не слоя кремнекислоты, так как прокаливание II при 700° в одних случаях снижает, но в других — увеличивает А I). При обработке HCl А I на одних II растет,а на других — убывает; последнее авторы объясняют разрушением поверхностной шероховатости. З. В.

57683. Адсорбция из смешанных растворов. I. Адсорбция соляной и уксусной кислот, уксусной и щавелевой кислот, соляной и щавелевой кислот. Дин Ин-жу, Фу Ин (混合溶液中的吸附. I. 鹽酸—醋酸,醋酸—草酸,鹽酸—草酸的吸附. 丁瑩如,傅鷹). 化學學報- Хуасюэ сюэбао, Acta Chim. Sinica, 1955, **21**, № 4, 337—356 (кит.; рез. англ.)

Изучена адсорбция (А)соляной (I), уксусной (II) и щавелевой (III) к-т из бинарных р-ров на угле из сахара. Показано, что величина А убывает с возрастанием вытеснительной способности растворенных в-в, причем, однако, в системе I—III при конц-иях I свыше 0,005 н. А III прогрессивно увеличивается с ростом конц-ии I. Отсюда сделан вывод о несостоятельности общепринятой теории вытеснительной адсорбции, тем более, что эксперим. данные не согласуются с употребляемой в теории хроматографии ленгмюровской изотермой для смешанных р-ров. Предложен механизм адсорбции, основанный на первичном процессе вытеснения р-рителя. Увеличение А III в присутствии I объясняется: 1) уменьшением степени диссоциации, 2) понижением растворимости и 3) электростатич. эффектом. Приведено эмпирич. ур-ние с 3 константами, описывающее А III в присутствии I. З. В.

57684. Влияние температуры на адсорбцию иода на целлюлозе. Читале (The effect of temperature on the adsorption of iodine by cellulose. Chitale A. G.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 10, 886—887 (англ.)

В связи с отсутствием контроля т-ры при определении степени кристалличности целлюлозы (Ц) путем адсорбции J_2 (РЖХим, 1955, 36214) измерена адсорбция J_2 на Ц при 17,8; 24,9; 31,9 и 39,0° из насыщ. при 17° водн. р-ра Na_2SO_4. Показано, что при повышении т-ры от 17,8 до 39,0°А J_2 уменьшается на ~16%. Сделан вывод о необходимости контроля т-ры в пределах ±1° или приведения получаемых данных к одной и той же т-ре. З. В.

57685. Применение интерполяционной теории при анализе изотерм адсорбции газов. II. Определение некоторых параметров. Хониг, Розенблум (Use of interpolation theory in the analysis of gas adsorption isotherms. II. Estimation of certain parameters. Honig J. M., Rosenbloom P. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2179—2182 (англ.)

В развитие ранее опубликованной (Часть I, РЖХим, 1955 48610) работы вычислены верхняя и нижняя границы некоторых величин, применяемых в теории газовой адсорбции. З. В.

57686. Адсорбция водорода и некоторых электролитов на окиси бериллия. Майдановская Л. Г., Куликова Р. М., Рябченко Г. Ф., Колесова Е. А., Уч. зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 87—92

Изучена адсорбция (А) водорода на BeO в интервале 17—650° при начальном давл. 0,6826 *мм* рт. ст. В интервале 17—250° наблюдалась физ. А, при 250° и выше активированная А. Максимум активированной А в указанных температурных пределах не обнаружен. При исследовании А хлоридов K, Na и Ba на BeO, предварительно адсорбировавшей водород при т-ре активированной А, обнаружено, что происходит только А катиона, причем катионы по величине адсорбционной способности располагаются в ряд $Ba^{2+} > K^+ > Na^+$. При этом р-р подкисляется вследствие перехода H^+-ионов из BeO в р-р. Активированно-адсорбированный на BeO водород восстанавливает водный $AgNO_3$. И. Г.

57687. Адсорбция водорода и некоторых электролитов на окиси железа. Майдановская Л. Г., Панфилов И. А., Захарова Р. Д., Уч. зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 93—102

В интервале 17—500° при давлении H_2 0,6 *мм* рт. ст. измерена адсорбция (А) H_2 на 2 образцах Fe_2O_3, полученных прокаливанием $Fe(OH)_3$ (I) и оксалата Fe (II), а также А K^+, Na^+ и Ba^+ из водн. р-ров их хлоридов. В изученном интервале т-р обнаружена активированная А H_2 с максимумом в области 100—200°. Повидимому, ионообменная А катионов на I и II увеличивается с ростом pH и кол-вом H_2, предварительно адсорбиро-

ванным на I и II; в случае $BaCl_2$ А удовлетворительно описывается ур-нием Гапона. З. В.

57688. **Окислы урана. Часть VI. Хемосорбция газов-восстановителей на двуокиси урана и двуокиси тория. Робертс** (The oxides of uranium. Part VI. The chemisorption of reducing gases on uranium and thorium dioxides. Roberts L. E. J.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3939—3946 (англ.)

Методом снятия изотерм адсорбции (А) изучена А CO, O_2 и H_2 на восстановленной и окисленной UO_2 (I) и А CO на ThO_2 (II), полученной разложением карбоната при 2000° в вакууме. Показано, что в интервале от —183 до 20° CO хемосорбируется на I и II (повидимому, на центрах U^{4+} и Th^{4+}). Выше 20° CO сорбируется плохо. А CO (O_2) уменьшает последующую А O_2 (CO), при этом оба газа медленно реагируют друг с другом на поверхности I. При —183° наблюдается физ. А H_2, а выше 400° — активированная А (повидимому, на кислородных центрах) с энергией активации ~ 35 *ккал/моль*. Часть V см. РЖХим, 1956, 6535. З. В.

57689. **О диэлектрической проницаемости хлористого этила и *н*-бутана, адсорбированных на непористом TiO_2 Уолдман, Снелгров, Мак-Интош** (Note on the dielectric constants of ethyl chloride and *n*-butane adsorbed on nonporous TiO_2. Waldman M. H., Snelgrove J. A., McIntosh R.), Canad. J. Chem., 1953, **31**, № 11, 998—1003 (англ.)

Измерена диэлектрич. проницаемость хлористого этила (I) и *н*-бутана (II), адсорбированных на непористом TiO_2, на частоте $3{,}7 \cdot 10^6$ *гц* (вне области дебаевской дисперсии) вблизи 0°. Резкое изменение электрич. свойств I при определенном объеме адсорбированного газа приписано переходу от колебательного к ротационному движению адсорбированных полярных молекул после образования мономолекулярного слоя. Подобного же изменения свойств у II не наблюдается. Указывается на резкое различие в поведении адсорбированных газов на непористом TiO_2 и пористом силикагеле. В последнем случае наблюдаемые явления приписываются изменению плотности фазы, адсорбированной на силикагеле. В. М.

57690. **Влияние адсорбированных паров воды на проводимость сублимированных пленок хрома. Сихоф, Трурнит** (Effect of sorbed water vapor upon the electrical conductivity of conditioned chromium films. Seehof Jerrold M., Trurnit Hans J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2459—2460 (англ.)

С помощью прецизионного моста Уитстона измерено сопротивление (*R*) сублимированных пленок Cr (0,002—0,05 *мг* Cr/*см*²) при адсорбции паров H_2O. Первоначальное необратимое и медленное (свыше недели) увеличение *R* устранялось двухчасовым кипячением в дистилл. H_2O. Затем наблюдалось обратимое быстрое (~5 мин.) увеличение *R* при адсорбции H_2O (на 1,4% при 6, 2% при 12 и 3% при 18 *мм* рт. ст.), главная часть которого происходила за 20 сек. (физ. адсорбция), после чего наблюдалось медленное увеличение *R*. З. В.

57691. **Исследование адсорбции азота на некоторых глинистых минералах. Брукс** (Nitrogen adsorption experiments on several clay minerals. Brooks C. S.), Soil Sci., 1955, **79**, № 5, 331—347 (англ.)

Изучено изменение уд. поверхности *S* (адсорбцией N_2 при 78° K), содержания воды (СВ), рентгенографич. структуры и размеров (*R*) частиц каолинита (I), иллита (II), галуазита (III), пирофиллита (IV), а также натриевой (V) и кальциевой (VI) форм монтмориллонита (вайомингский бентонит) при нагревании до 25—1000° с откачкой. В случае II, V и VI, обладающих большой ионообменной способностью и малыми *R*, *S* сильно (хотя и по разному) зависит от СВ; в случае I и IV — плохих ионообменников с большими *R* — этой зависимости не наблюдается. При отсутствии внутренних пор в глинистых частицах (I, II, IV, V) *S* отвечает только внешней поверхности последних, что позволяет вычислять *R*. В случае III и VI *S* является суммарной величиной, причем об изменении внутренней структуры III и VI можно судить по изотермам адсорбции и десорбции. З. В.

57692. **Рентгенографическое исследование адсорбционного комплекса монтмориллонита с бромистым цетилтриметиламмонием (лиссоламином). Франзен** (X-ray analysis of an adsorption complex of montmorillonite with cetyltrimethyl ammonium bromide (lissolamine). Franzen P.), Clay Minerals Bull., 1955, **2**, № 13, 223—225 (англ.)

Измерена адсорбция бромистого цетилтриметиламмония (I) на монтмориллоните (II), в 2,4 раза превышающая ионообменную способность II. Межпакетное расстояние II в этом случае равно 38,6 А. Расчетом рентгенограмм методом одномерного синтеза Фурье показано, что анион (Br, Cl) также адсорбируется на II. Предложена структура адсорбционного комплекса, в которой углеводородная цепь I располагается под углом 45° к поверхности II. З. В.

57693. **Об адсорбции монтмориллонитом анионов $H_2PO_4^-$ в кислой среде. Вей** (Sur l'adsorbtion en milien acide d'ions par la montmorillonite. Wey M. R.), Bull. Groupe franç. argiles, 1955, **6**, № 1, 31—34 (франц.)

Na- и Ca-формы монтмориллонита (M) способны поглощать анионы фосфатов; максимум этой адсорбции лежит около pH 4, когда в р-рах фосфата преобладают анионы $H_2PO_4^-$. Рентгеноструктурным анализом установлено, что анионы $H_2PO_4^-$ не проникают в кристаллич. структуру M и, следовательно, не связаны с его обменными катионами. Высказывается гипотеза, что $H_2PO_4^-$ связываются на поверхности мицелл катионами Al, что и подтверждается опытами с NaF, в присутствии которого адсорбция $H_2PO_4^-$ полностью подавляется, так как поверхностные ионы Al образуют прочный комплекс с F^-. Такое же подавление адсорбции фосфата вызывает и обработка H-формы M алюминоном. Отмечается, что гекторит, отличающийся от M только тем, что вместо Al октаэдрические пустоты его решетки заняты Mg, не адсорбирует фосфатов при pH 3—7. На основе структурных представлений вычисляется теоретич. величина предельной адсорбции $H_2PO_4^-$, равная 0,143 грамм-аниона на 1 *г-моль* $Si_6Al_4O_{16}$; экспериментально найдено 0,135 грамм-аниона. В. А.

57694. **Изучение адсорбции на глинистых минералах. V. Система монтмориллонит — цезий — стронций. Гейнс, Томас** (Adsorption studies on clay minerals. V. Montmorillonite — cesium — strontium at several temperatures. Gaines George L., Jr, Thomas Henry C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2322—2326 (англ.)

Равновесное распределение обоих катионов определялось путем насыщения колонки с монтмориллонитом, диспергированным на асбесте, р-рами с заданным соотношением соответствующих хлоридов и анализом сорбированной фракции посредством изотопного обмена: по установлении равновесия продолжалось пропускание того же р-ра, но с добавкой Cs^{137} и Sr^{89}, снимались выходные кривые обоих изотопов и по площади кривых измерялись сорбированные кол-ва катионов без вмешательства, таким образом, в равновесные соотношения в системе. Сняты кривые зависимости «сте-

хиометрич. отношения равновесных конц-ий K' от состава сорбированной фазы для ряда т-р от 5 до 75°, а для т-ры 25° вычислены коэфф. активности обоих катионов в сорбированной фазе и термодинамич. константа равновесия. Из температурной зависимости K' вычислены приращения энтальпии ($\Delta H = 6{,}5$ *ккал*) и энтропии ($\Delta S = +10$ энтр. ед.) при замещении Cs^+ на Sr^{2+}. Обменная емкость глины не зависит от т-ры, от исходного состава сорбированных катионов и почти не зависит от общей конц-ии р-ра; отмечается небольшая необратимость сорбции Cs. Часть IV см. РЖХим, 1955, 3536. В. А.

57695. Теория и техника хроматографии на бумаге. I, II. **Морено-Кальво** (Teoría y técnica de la chromatografia en papel. I, II. Moreno Calvo J.), Rev. cienc. apl., 1955, **9**, № 5, 399—412; № 6, 510—523 (исп.)

Обзор. Библ. 156 назв. В. А.

57696. Математическая теория хроматографии и модификации диффузионного метода разделения изотопов. Матхур (A mathematical theory of chromatography and modification of the diffusion method of isotope separation. Mathur Prem Behari), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C) **14**, № 12, B667—B669 (англ.)

Хроматография рассматривается как процесс диффузии частиц в сопротивляющейся среде. Выводятся ур-ния, связывающие длину пробега зон двух компонентов смеси x_1 и x_2 и «фактор их разделения» $S = x_1/x_2$ с величинами, влияющими на скорость диффузии: конц-ией, потенциалами течения E (или ζ-потенциалом) и энергией теплового движения. Показано, что в случае смеси изотопов наибольшее значение S может быть достигнуто при диффузии в такой среде, в которой на поверхности раздела зон двух компонентов образуется отрицательный и очень малый E. Дается анализ влияния гидравлич. давления, вязкости и электропроводности среды на величину пробега. В. А.

57697. Целлюлоза бумаги — оптически активный адсорбент. Клабуновский Е. И., Природа, 1955, № 2, 88—89

57698. О применении радиохроматографического метода к изучению сорбционных явлений. Рачинский В. В. В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 90—109

Описаны методика исследования распределения радиоактивного индикатора по длине слоя сорбента для изучения хода хроматографич. процесса и результаты применения ее к анализу динамики сорбции фосфат-ионов на трех видах «алюминатной Al_2O_3» (Гапон Е. Н., Шуваева Г. М., Докл. АН СССР, 1950, **70**, 1107) и на ряде смол — анионитов, катионитов и амфотерных ионитов отечественного производства. Р-ры Na-фосфата метились изотопом P^{32}. Отмечено: а) наличие амфотерных свойств у препаратов Na- и Ca-обменных Al_2O_3 и, в слабой степени, у смол-катионитов; б) изменение формы кривых распределения фосфат-ионов при движении по слою сорбента и в) явления молекулярной сорбции, особенно ярко выраженные на анионитах в SO_4^{2-}-форме. Наилучшими сорбентами для фосфатов оказываются ацетатные формы анионитов. В. А.

57699. Электрофорез при высоком напряжении в неводных растворителях. Эме, Раушенбах (Hochspannungselektrophorese in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Oehme Friedrich, Rauschenbach Irmgard), Chem. Technik, 1956, **8**, № 1, 21—23 (нем.)

При проведении электрофореза на бумаге в ряде случаев выгодно применять в качестве пропитывающей жидкости органич. р-рители и их смеси. Малая электропроводность неводн. р-рителей позволяет без спец. охлаждения доводить силу поля до 100 *в/см*, что сокращает время электрофореза и уменьшает расплывание полос из-за диффузии. Возможно разделение изоморфных в-в (напр., α- и β-нафтиламинов), различающихся своей электропроводностью. Прибавление слабых электролитов, напр. уксусной к-ты, изменяет скорость и знак электрофореза растворенных ионогенных в-в или заряженных коллоидов. Нейтр. в-ва, напр. азобензол или судан III, движутся вместе с р-рителем благодаря электроосмосу. И. С.

57700. Термодинамические свойства ионитов. Гутьеррес-Риос, Кано-Руис (Propiedades termodinamicas del cambio ionico. Gutierrez Rios E., Cano Ruiz J.), An. edafol. y fisiol. veget., 1954, **13**, № 11, 791—841 (исп.; рез. англ.)

Исходя из представления, что скорость ионного обмена определяется отношением радиусов (r) гидратированных обменивающихся ионов, авторы, на основе закона действия масс, выводят ур-ние для константы равновесия K'_a, имеющее для случая обмена ионов разной валентности (K^+ и Ca^{2+}) следующий вид (сходный с ур-нием Вэнслоу): $(c_K^2 \cdot n_{Ca}[n_{Ca} + n_K])/(c_{Ca} \cdot n_K^2 \cdot [c_{Ca} + c_K]) = k_{Ca} \cdot r_K^2 / k_K \cdot r_{Ca} = K'_a$, где c_K и c_{Ca} — конц-ии соответствующих катионов в р-ре, n_K и n_{Ca} — их молярные кол-ва в данной массе адсорбента, k_K и k_{Ca} — константы скорости диффузии ионов к месту адсорбции. Активности адсорбированных ионов считаются пропорциональными молярной доле и общей конц-ии р-ра. Экспериментально изучено равновесие обмена катионов Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} на образцах монтмориллонита; опытные значения K'_a удовлетворительно согласуются с теоретическими, вычисленными с учетом r гидратированных катионов. В. А.

57701. Специфический ионный обмен, основанный на различии в сольватации в неводных растворителях: разделение кобальта и никеля в расплавленной мочевине. Сансони (Spezifischer Ionenaustausch durch unterschiedliche Solvatation in nichtwässerigen Lösungsmitteln: Kobalt — Nickel-Trennung in geschmolzenem Harnstoff. Sansoni Bruno), Z. Naturforsch., 1956, **11в**, № 2, 117—119 (нем.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1955, 46080) произведено в статич. условиях сравнение сорбируемости на нескольких марках катионитов и анионитов 15 неорганич. катионов из р-ров их солей в пиридине, уксусной к-те, конц. H_2SO_4, расплавленных ацетамиде и мочевине. Обменная емкость катионитов в этих средах меньше, чем в водн. р-рах, но обмен более специфичен. Наибольшая специфичность отмечена в пиридиновых и мочевинных р-рах: в то время как Ni^{2+} сорбируется на 5%, Co^{2+}, при тех же условиях, сорбируется на 95%. Полное разделение обоих металлов легко достигается путем растворения их сульфатов в расплавленной мочевине, добавки к р-ру анионита в OH-форме и отфильтровывания р-ра. Высказывается гипотеза о причинах усиления различий в свойствах металлич. катионов, основанная на представлениях о смещении кислотно-основных свойств катионов в неводн. р-рителе, а вследствие этого — различия в сольватируемости катионов. В. А.

57702. Поведение уранил- и нептунил-ионов на катионообменной смоле дауэкс-50. Салливан, Коэн, Хайндман (The behavior of uranyl and neptunyl ions with dowex-50 cation-exchange resin. Sullivan J. C., Cohen Donald, Hind-

man J. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6203—6204 (англ.)

При изучении окислительно-восстановительных р-ций Np(6+) в смешанной $H_2SO_4 + HClO_4$-среде, было предположено наличие заметной его ассоциации с HSO_4^-. Для исследования этого вопроса произведено определение зависимости коэфф. распределения катионов UO_2^{2+} и NpO_2^{2+} между 0,955 *M* $HClO_4$ и катионитом дауэкс-50 от конц-ии в р-ре HSO_4^-. Для равновесия ассоциации в случае UO_2^{2+} из полученных данных найдены значения констант: $k_1/[H^+] = [UO_2SO_4]/[UO_2^{2+}]\cdot[HSO_4^-] = 6{,}25 \pm 0{,}75$ и $k_2/[H^+] = [UO_2(SO_4)_2^{2-}]/[UO_2SO_4][HSO_4^-] = 1{,}22 \pm 0{,}30$. Столь ясных результатов для NpO_2^{2+} не получено: очевидно, несмотря на стабильность Np (6+) в р-ре $HClO_4$, все же в присутствии органич. в-ва смолы происходит его восстановление до Np(5+). Качественно это восстановление удается обнаружить по спектру поглощения; вероятно наличие и следующей ступени восстановления до Np(4+).
В. А.

57703. Обмен ионов стрептомицина с ионами натрия и кальция на пермутите. Самсонов Г. В., Бреслер С. Е., Коллоид. ж., 1956, № 1, 88—92

На примере стрептомицина (I) изучены особенности обмена крупного 3-зарядного органич. катиона на простой металлич. катион. Показано, что этот процесс на искусств. алюмосиликатном пермутите протекает обратимо, но в обмене участвует лишь ~5% всего кол-ва Na^+, способного к обмену на Ca^{2+}. Если учитывать только эту часть катионов, получается хорошее согласие опытных данных с ур-нием равновесия Б. П. Никольского. Как и следовало ожидать, сорбция **I** резко увеличивается при разведении р-ра, что существенно важно для практики отделения от сопутствующих электролитов. Незначительность разницы в обменной емкости при различной степени дробления пермутита указывает на то, что сорбция **I** происходит не только на поверхности зерен, но и в массе пермутита.
В. А.

57704. Об обратимости ионообменных процессов на катионитах. Божевольнов Е. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов 1956, вып. 21, 105—107

Описана серия опытов, в которых две навески катионита Р: одна в Sr-форме (меченной радиоактивным изотопом), другая—в H-, K-, Ba-, Mg- или Pb-форме,—приводятся в равновесие с одним и тем же объемом р-ра электролита (0,05 *M* HCl), после чего оказывается, что равные навески катионита содержат равные кол-ва сорбированного Sr. Это указывает, что во всех исследованных случаях наблюдается полная обратимость ионообменной сорбции.
В. А.

57705. Кинетика катионообменных реакций в неводных растворителях. Часть II. Влияние воды на обмен иона меди на амберлите IRC-50. Щукла, Бхатнагар (Kinetics of cation exchange reaction in solvent other than water. Part II. Effect of water on exchange of copper ion on amberlite IRC-50. Shukla R. P., Bhatnagar R. P.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 12, 782—784 (англ.)

В дополнение к предыдущей работе (часть I см. РЖХим, 1955, 51637) показано, что при добавлении воды к р-рам $CuCl_2$ в этаноле порядок р-ции обмена Cu^{2+} на H^+ остается неизменным (2-й порядок), а константа скорости возрастает.
В. А.

57706. Изучение комплексообразовательной хроматографии с применением меченых атомов. I. Теоретические основы и изотерма ионного обмена. Елович С. Ю., Маторина Н. Н., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 69—75

Выведено ур-ние, связывающее кол-во сорбированного катионитом металлич. катиона с величинами констант равновесия его обмена с катионами H^+ и NH_4^+ (K_1 и K_2) и константой распада («ацидолиза») его комплекса с присутствующим в р-ре комплексообразователем (с добавкой к р-ру аммиака для поддержания заданного pH). Теория проверяется на примере близких по свойствам катионов Fe^{2+} и Co^{2+}: измерены изотермы ионообменной адсорбции этих катионов на H^+- и NH_4^+-формах катионита СМ-12, с применением изотопных индикаторов Fe^{59} и Co^{60}. Значения K_1 у обоих катионов очень близки: для Fe^{2+} 1,41, для Co^{2+} 1,46.
В. А.

57707. Зависимость обменной сорбции органических ионов от их строения. Давыдов А. Т., Скоблионок Р. Ф., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 31—33

Произведено сравнительное изучение сорбируемости катионов анилина, *о*-, *м*- и *n*-толуидинов (размеры и степень основности которых близки между собой) на Ca-форме сульфоугля. Изотермы адсорбции, максим. адсорбция и константы обмена всех катионов практически одинаковы, что свидетельствует об отсутствии влияния строения сложных катионов на их ионообменные свойства.
В. А.

57708. О физико-химической характеристике ионитов. Матерова Е. А., Парамонова В. И. В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 5—15

Для характеристики ионообменных материалов предлагается определять: их «кажущиеся» константы обмена (т. е. с конц-иями вместо активностей) при ионной силе р-ров не выше 0,1 и при соотношении компонентов 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1, обменную способность при стандартных значениях pH, кривые потенциометрич. титрования и выходные кривые ионообменного фильтрования. Кратко указаны эксперим. условия этих определений и приводятся результаты, характеризующие ряд отечественных марок катионитов и анионитов.
В. А.

57709. Исследование физико-химических свойств ионообменивающих смол с целью их паспортизации. I. Определение обменной емкости ионообменивающих адсорбентов. Александрова Л. С., Гапон Т. Б., Чмутов К. В. В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 16—27

Обменную емкость ионитов рекомендуется определять динамич. методом со снятием полной выходной кривой, из которой, помимо того, определяются емкость до проскока и приближенное значение константы равновесия обмена на основе способа послойного расчета хроматограмм Е. Н. Гапона и Е. С. Жупахиной (Докл. АН СССР, 1950, **72**, 721). Метод фронтального анализа рекомендуется для характеристики разделяющей способности ионитов. Приводятся опытные характеристики ряда отечественных марок катионитов и анионитов.
В. А.

57710. Катионообменные сорбенты. Тростянская Е. Б., Лосев И. П. В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 28—34

Предлагается классифицировать катиониты по признаку их моно- или полифункциональности с указанием природы обменных групп (фенольные, карбоксильные, фосфористокислые, сульфокислые и фосфорнокислые). Кратко излагаются основные сведения о хим. природе различных типов катионитов. Различаются два вида сорбции органич. аминов: обменная сорбция катиона RNH_3^+, образующегося в водн. р-рах

в результате комплексообразования с молекулой H_2O, и «полярная» сорбция — непосредственное присоединение положительных групп амина к отрицательным группам катионита, наблюдаемая преимущественно в неводн. средах. В. А.

57711. **К вопросу о строении сульфофенольноформальдегидных ионообменных сорбентов. Лосев И. П., Тевлина А. С., Тростянская Е. Б.** В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 35—40

Для уточнения строения сульфофенольноформальдегидных смол они были синтезированы, исходя из *о*-, *м*- и *п*-фенолсульфокислоты. Образование твердого смолообразного продукта наблюдалось только в случае *п*-изомера. Причиной этого авторы считают сравнительную легкость образования Н-связей между сульфогруппой и гидроксилом, вследствие чего реакционноспособность изомеров по отношению к поликонденсации их с формальдегидом снижается, так как эта р-ция активируется неэкранированной ОН-группой фенола. Поперечные связи в структуре полимера, придающие ему нерастворимость, образуются за счет присутствия в реакционной смеси незамещ. фенолов. В. А.

57712. **О закономерностях при обмене ионов на ионитах отечественного производства. Давыдов А. Т.** В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 41—47

Экспериментально подтверждены эквивалентность и обратимость обмена Ca^{2+} на Cu^{2+} на сульфоугле, вплоть до pH 2,7, и анионов SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} и J^- на анионите ММГ и, для сравнения, на вофатите МД. Опытные значения емкости поглощения у большинства марок сульфоуглей, вофатита Р и эспатита близко совпадают с вычисленными из содержания в них серы. Обменная емкость анионитов значительно ниже вычисленной по содержанию в них азота. В. А.

57713. **Результаты исследования ионообменных адсорбентов из гуминовых веществ. Григоров О. Н., Вольф И. В.** В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов. М., АН СССР, 1955, 82—89

Показано, что путем сульфирования могут быть получены катиониты как из гуминовых к-т, так и из содержащих их доступных и дешевых материалов: торфа, бурого угля, лигнита и т. п. Обменная способность (ОС) этих материалов не уступает ОС многих ионообменных смол, достигая 5,6 *мг-экв/г* абсолютно сухого материала. Повышение т-ры сульфирования, вплоть до т-ры кипения реакционной смеси, повышает ОС материала. ОС возрастает с повышением pH р-ра, не обнаруживая тенденции к достижению предела, что указывает на преобладание в составе катионитов слабокислотных обменных групп. Хим. стойкость этих материалов снижается в щел. среде; сушка материала при т-рах 80—300° несколько повышает стойкость, но снижает ОС. В. А.

57714. **Обмен ионов никеля на катионитах. Чернобров С. М., Зельдес В. Я., Горелик Е. М.** В сб.: Теория и практика применения ионообм. материалов, М., АН СССР, 1955, 114—125

Установлено, что сорбция Ni^{2+} на сульфоугле практически полностью подавляется при наличии в р-ре солей Na в конц-ии 10—30 *г/л*, в то время как карбоксильный катионит КБ-2 и при этих условиях поглощает до 2,9 *мг-экв* ионов Ni^{2+} на 1 *г*. На основе изучения условий наиболее полного извлечения Ni из р-ров и регенерации фильтров разработан и проверен на практике промышленный способ улавливания Ni из отвальных солевых р-ров. В. А.

57715. **Меркарбид в качестве анионообменника. Вейсс, Вейсс** (Das Mercarbid als Anionenaustauscher. Weiss Armin, Weiss Alarich), Z. anorgan und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1-6, 324—329 (нем.)

Полимерные соли меркарбида $(C_2Hg_6O_2)X_2$, не растворимые в воде, к-тах и органич. р-рителях, обладают способностью обменивать свой анион X^- с нейтр. р-рами солей. По величине сорбционного средства анионы располагаются в ряд: $NO_3^- < Cl^- < Br^- < OH^- \leqslant CN^- < J^-$. Рентгеноструктурный анализ показывает, что при замене аниона параметры решетки остаются неизменными, из чего делается вывод о сходстве механизмов ионного обмена на меркарбиде и на цеолитах и ионообменных смолах. В зависимости от природы аниона меркарбид поглощает различное кол-во воды; вода может замещаться другими полярными молекулами, напр. метанолом или NH_3. В. А.

57716. **Аналитическое использование восстановительных свойств ионитов. Ленская В. Н., Кульберг Л. М.**, Научн. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т. Саратов, 1955, 519—522

Изучено восстановление анионов MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} на ряде различных образцов анионитов и катионитов отечественного производства. Катионит ГХ и анионит НО пригодны для аналитич. отделения хроматов от перманганатов и хроматов от бихроматов. В. А.

57717. **Исследования ионообменных мембран. I. Мембранные потенциалы. Смит-Брун** (Studies of ion exchanger membranes. I. Membrane potentials. Smith Brun Thorvald), Årbok Univ. Bergen. Naturvitensk. rekke, 1954 (1955), № 15, 1—18 (англ.)

Описан способ приготовления мембран (Мб), образованных в порах стеклянного фильтра путем конденсации Mg- или K-соли *п*-сульфофенола с формальдегидом. Обменная емкость Mg-Мб равна 1,93—1,95 *мг-экв/г*, а K-Мб = 1,58—1,59 *мг-экв/г*. Мб-потенциалы E_m измерялись в сосуде с проточными ячейками при постоянном отношении конц-ий C_1 и C_2 р-ров KCl и $MgCl_2$. Во времени (t) величина E_m изменяется линейно относительно $1/\sqrt{t}$ и устойчивое значение E_m достигается лишь через несколько часов; такая же линейная зависимость E_m найдена и относительно $1/\sqrt{v}$, где v — скорость протекания р-ров, и относительно $\sqrt{C_1 C_2} = C_m$. Значения E_m сильно отличаются от теоретич. E_{id}, в большей мере в случае Mg^{2+}, нежели K^+. На основании теоретич. ур-ния Скатчарда (РЖХим, 1954, 26835) и литературных данных о подвижности ионов и средн. коэфф. активности делается вывод, что отношение E_m/E_{id} определяется переносом воды, пропорциональным $\sqrt{C_m}$ и частичным переносом через Мб анионов, не зависящим от конц-ии. В. А.

57718 К. **Теория газовой адсорбции. Халас** (Gáz adszorpciós elméletek. Halász István. Budapest, 1955, 61 l., 11, 50 ft.) (венг.)

57719 Д. **Поверхностное натяжение растворов щелочных галогенидов в жидком аммиаке. Стэрс** (Surface tension of solutions of alkali halides in liquid ammonia. Stairs Robert. Ardagh Doct. diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 994 (англ.)

57720 Д. **Магнетизм и хемисорбция. Мур** (Magnetism and chemisorption. Moore Louise Elizabeth. Doct. diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1738 (англ.)

57721 Д. Магнитная восприимчивость и хемисорбция. Керфман (Magnetic susceptibility and chemisorption. Kurfman Virgil Benson. Doct diss., Northwestern Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1736 (англ.)

См. также: Адсорбция 16992Бх. Поверхн. натяжение 58505, 58560. Хроматография 58325—58330, 58406, 58418, 58459, 58490, 58496, 58497, 58499, 58506, 58508, 58515, 58581: 16990Бх, 16991Бх. Ионный обмен 58331, 58386, 58405, 58464, 58469, 58473, 58501. Электрофорез 16993—16997Бх, 17027Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

57722. Взаимодействие вращательной и поступательной диффузии. Прейгер (Interaction of rotational and translational diffusion. Prager Stephen), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2404—2407 (англ.)

Исследуется броуновское движение стержневидных частиц с цилиндрич. симметрией; при этом принимается во внимание различие скоростей диффузии в направлениях, параллельном и перпендикулярном главной оси. Благодаря этому различию набор беспорядочно ориентированных частиц ведет себя подобно полидисперсной смеси с различными коэфф. диффузии: частицы, первоначально ориентированные параллельно направлению их движения, смещаются, в среднем, больше, нежели ориентированные в поперечном направлении. Поэтому с течением времени можно было бы ожидать явных нарушений первоначальной беспорядочной ориентации: в областях, достаточно отдаленных от исходной границы, доминировали бы частицы, ориентированные перпендикулярно к ней. Обычно этому «упорядочению» системы противодействует вращательная диффузия, протекающая со скоростью, достаточной для поддержания беспорядочного распределения ориентаций. Благодаря этому систему удается характеризовать средним коэфф. диффузии $\overline{D} = 1/3\,(2D_S + D_L)$, где индекс S соответствует параллельной, а L — поперечной ориентации. С ростом длины частиц S коэфф. вращательной диффузии убывает пропорционально S^{-3}, а поступательной — S^{-1}. Поэтому в системах с очень большими S предположение о среднем коэфф. поступательной диффузии неверно, и такие системы являются самоупорядочивающимися в изложенном выше смысле. Аналитически для случая плоской диффузии, в предположении о начальном беспорядочном распределении частиц, показано, что действительно с течением времени распределение утрачивает гауссов характер. Однако в макроскопич. масштабе этот эффект невелик и вряд ли может быть обнаружен экспериментально. С. Ф.

57723. Влияние давления на вязкость и структурирование смазочных масел с добавками. Кусаков М. М., Коновалова Л. А., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 862—865

Вязкость (η) смазочных масел при давлениях (P) до 5000 *кг/см*² измерялась по методу падающего шарика. При высоких P (разных для различных масел) в парафинистых маслах образуется структура и нарушается экспоненциальный характер зависимости $\eta = f(P)$. Введение добавок, особенно депрессорных (сантопур, парафлоу и АзНИИ) смещает аномалию η в область более высоких P. В области P, в которой масла обладают нормальной η, добавки не оказывают существенного влияния при разных P и т-рах. Показано, что при т-ре до 50° и P до 3000 *кг/см*² величина, обратная пьезокоэфф. η, линейно растет с повышением т-ры. Б. Ш.

57724. Измерение пластичности керамической массы. Линзейс (Plastizitätsmessung in der Keramik. Linseins M.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 131—132; Diskuss. 132 (нем.)

Кратко сформулированы принципы измерения пластичности образцов керамич. массы путем комбинированного определения прочности на разрыв H и сопротивления сдвига F в одном приборе. F определяется как давление, при котором масса, заключенная в цилиндре, начинает выходить через сопло. Затем формуют цилиндрич. жгут, впрессовывая массу в гильзу, прикрепляемую к соплу. Спец. приспособлением, связанным с гильзой, жгут растягивают, определяя усилие, соответствующее H. Графич. сопоставление H и F со степенью влажности массы дает кривые, максимумы которых являются мерой рабочих свойств и оптимальной влажности. В дискуссии указывается на важность предварительного диспергирования глины. Б. Ш.

57725. Изучение электровязкостного эффекта. Изменение константы уравнения Эйнштейна при добавлении электролита. Донне, Маргие (Étude de l'effet électrovisqueux. Variation de K avec l'addition d'électrolyte. Donnet Jean-Baptiste, Marguier Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 771—773 (франц.)

В продолжение опубликованных ранее (РЖХим, 1954, 41038) работ изучено изменение относительной вязкости η_r гидрозолей сажи со сферич. частицами при добавлении КОН. Гидрозоли получают окислением сажи гипохлоритом, при этом на поверхности частиц образуются СООН-группы. Рассчитана постоянная K в ур-нии Эйнштейна $\eta_r = 1 + K\varphi$, где φ — объемная доля сажи в золе. Для исходного золя $K = 8{,}4$; после очистки электродиализом и электродекантацией K увеличивается до 15,9. Титрование ацетатом Са и величина pH очищенного золя приводят к выводу, что среднее число СООН-групп на молекулу равно 6600, заряд частиц $Q = 855$ элементарных зарядов. При добавлении к золю КОН K уменьшается, стремясь к предельному значению ~ 8—9, однако флокуляции золя не происходит, что объясняется увеличением Q в щел. р-ре. Расчет заряда частиц по η_r согласно теории Бута (Booth F., Proc. Roy. Soc., 1950, **203**, 533) показывает, что с ростом конц-ии КОН от 0 до 4,5·10 M и выше Q растет от 1360 до ~ 2000. Авторы указывают на трехкратное расхождение между найденным титрованием общим числом СООН-групп и предельной величиной Q частиц золя, рассчитанной по теории Бута. И. С.

57726. Изучение электровязкостного эффекта. Устойчивость золей и электровязкостный эффект. Донне (Étude de l'effet électrovisqueux. Stabilité des sols et effet électrovisqueux. Donnet Jean-Baptiste), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1169—1170 (франц.)

Как найдено ранее (РЖХим, 1954, 41038), при увеличении конц-ии электролитов Σn_i, или диэлектрич. постоянной ε среды до определенного значения, вязкость η гидрозолей сажи возрастает. Дальнейшее увеличение Σn_i или уменьшение ε вызывает флоккуляцию золя. Расчет по теории Дебая — Хюккеля показывает, что во всех случаях увеличение η происходит в момент, когда толщина двойного слоя $1/\varkappa$ достигает 0,7—0,9·10⁻⁶ *см*, т. е. примерно половины радиуса частицы. Уменьшение $1/\varkappa$ ослабляет силы отталкивания между диффузными двойными слоями частиц; при столкновении частиц начинают образовываться агрегаты. Образование агрегатов ведет к увеличению η и, в конечном счете, когда их число возрастает, к флоккуляции золя. И. С.

57727. Об электровязкостном эффекте. Добри-Дюкло (Über den elektroviskosen Effekt. Dobry-Duclaux A.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 108—111; Diskuss., 111—112 (нем.)

Электровязкостный эффект (ЭВЭ) — увеличение вязкости (η) суспензии, вызванное зарядами частиц, связан с тремя различными механизмами. 1. Рассеяние энергии при течении, а следовательно, и η, увеличивается из-за торможения, вызываемого деформацией электрич. двойных слоев вокруг частиц (эффект Смолуховского). 2. При столкновении заряженных частиц путь, проходимый ими перпендикулярно потоку, больше, чем у незаряженных. 3. Если частицы представляют собой цепные макромолекулы, то при увеличении заряда происходит развертывание молекулярного клубка, что увеличивает гидродинамич. сопротивление. Экспериментально измеряемое увеличение η определяется большей частью первым и вторым, а иногда и всеми тремя механизмами. Существующие теории Смолуховского и Бута предсказывают различные по порядку величины ЭВЭ и даже разную зависимость ЭВЭ от радиуса частиц: по первой теории для весьма малых частиц ЭВЭ должен быть велик, а по второй — мал. Результаты опытов автора (РЖХим, 1955, 1920) с суспензиями гуммигута лучше согласуются с теорией Смолуховского. Автор отмечает, что наличие ЭВЭ может сильно исказить результаты физ.-хим. измерений, связанных с применением ф-лы Стокса, напр. расчетов смещения частиц при броуновском движении, вычислений размера частиц по коэфф. диффузии и т. п. И. С.

57728. Изучение электрокинетических явлений с применением синусоидального давления и напряжения. Кук (Study of electrokinetic effects using sinusoidal pressure and voltage. Cooke Claude E., Jr), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2299—2303 (англ.)

Разработан метод изучения потенциала и тока течения и электроосмотич. давления с применением переменного напряжения небольшой частоты. Образец — капилляр или пористую диафрагму — помещают в плексигласовую ячейку с Pt-электродами, к которой присоединено описанное ранее (Thurston G. B., J. Acoust. Soc. Amer., 1952, **24**, 649) устройство для приложения синусоидального давления и измерения объемного тока жидкости, и измеряют напряжение и ток в образце. Измерены электрокинетич. коэфф. для стекла в воде и р-рах KCl при частоте 20—200 *гц*. Разница между электрокинетич. коэфф., полученными из измерений потенциала течения и электроосмоса, не превышает 6%, что указывает на соблюдение закона Саксена. Экстраполяция на нулевую частоту позволяет рассчитать ζ-потенциал; найденные величины (59—83 *мв*) удовлетворительно совпадают с определенными другими методами. Применение переменного напряжения при электрокинетич. измерениях позволяет избежать трудностей, связанных с электродными процессами. И. С.

57729. Потенциалы оседания. Часть I. Измерение потенциалов оседания в некоторых водных и неводных средах. Элтон, Пис (Sedimentation potentials. Part I. The measurement of sedimentation potentials in some aqueous and non-aqueous media. Elton G. A. H., Peace J. B.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 22—26 (англ.)

В ячейке описанного ранее (Quist, Washburn, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 3169) типа с AgCl-Cl-электродами с помощью катодного милливольтметра измерен потенциал оседания ξ кварцевых и стеклянных частиц в воде и 10^{-4}—10^{-5}. н. KCl. Рассчитанные по ур-нию Смолуховского величины ξ порядка —0,1 *в* близки к величинам потенциалов протекания; по-видимому, это ур-ние применимо для потенциала оседания несферич. частиц. ξ не зависит от размеров частиц, в пределах 71—372 μ и от ионной силы р-ра. Измерение ξ кварцевых и стеклянных частиц в неводных средах — толуоле и эфире — по методу Штока (Stock, Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1914, **A**, 95) дает плохо воспроизводимые результаты из-за агломерации частиц. Отрицательный заряд частиц в неводн. средах, вероятно, электростатич. происхождения, и электрокинетич. ур-ния в данном случае неприменимы. И. С.

57730. Электрофоретическое измерение истинного ζ-потенциала золя сернистого мышьяка в области медленной коагуляции. Гхош, Рай (Electrophoretic measurement of the true zeta-potential of arsenious sulphide sol in the region of slow coagulation. Ghosh B. N., Ray K. C.), Nature, 1955, **176**, № 4492, 1080—1081 (англ.)

Измерена скорость электрофореза золей As_2S_3 в присутствии электролитов и их смесей в конц-ии, вызывающей коагуляцию золя в течение 24—25 час., и рассчитана по ур-нию Смолуховского кажущаяся величина ζ-потенциала (ζ_a). На графике в координатах ($1/\zeta_a$, $1/S$), где S — электропроводность межмицеллярной жидкости, результаты для смесей $AlCl_3 + HCl$ и $AlCl_3 + KCl$ ложатся на одну прямую, а для $MgCl_2$, $BaCl_2$ и смесей $BaCl_2 + KCl$ — на другую, что, по-видимому, связано с влиянием электролитов на радиус частиц. Обе прямые пересекают ось $1/\zeta_a$ в близких друг к другу точках, соответствующих истинному значению $\zeta = 49 \pm 1$ *мв*, а из электроосмотич. измерений для As_2S_3 при тех же конц-иях электролитов найдено $\zeta = 51$ *мв*. Авторы делают вывод, что скорость коагуляции коллоида определяется лишь величиной ζ, но не зависит от валентности противоионов. И. С.

57731. Флотация кварца с катионными коллекторами. Годен, Фюрстенау (Quartz flotation with cationic collectors. Gaudin A. M., Fuerstenau D. W.), Mining Engng, 1955, **7**, № 10, 958—962 (англ.)

Описанным авторами ранее (РЖХим, 1956, 42853) методом измерен потенциал протекания и рассчитан электрокинетич. потенциал ζ частиц кварца в р-ре хлорида и ацетата додециламмония (**I**) в широком интервале конц-ий C и pH. Кривая (ζ, lg C) делится на 3 области: 1) вначале ζ почти не меняется с ростом C; 2) быстрое падение ζ и перемена знака с (+) на (—); 3) медленное уменьшение ζ с возрастанием C. 2-я область сдвигается в сторону меньших C при увеличении pH. При весьма малых C влияние **I** на ζ аналогично влиянию иона Cl^-, но с ростом C начинает сказываться адсорбция ионов **I** на частицах. В разб. р-рах адсорбируются отдельные ионы. Авторы считают, что при достижении определенного крит. значения C, зависящего от pH р-ра, адсорбирующиеся на поверхности кварца катионы коллекторов ассоциируются в группы — «гемимицеллы», ведущие себя как поливалентные ионы. В их состав при больших pH могут входить и нейтр. молекулы **I**. Второй перегиб на кривой (ζ, lg C) соответствует заполнению монослоя **I** на частицах кварца и началу образования второго слоя с обратной ориентацией молекул **I**. Обсуждается влияние образования геми-мицелл на процессы флотации. И. С.

57732. О влиянии щелочи и соды на флотационные свойства несульфидных минералов. Борисов В. М., Хим. пром-сть, 1955, № 4, 21—25

Исследовано влияние щелочи и соды на электрокинетич. потенциал (ЭП) мономинеральных порошков. Показано, что увеличение pH среды приводит к возрастанию ЭП кварца и других отрицательно заряженных минералов и к понижению ЭП на положительно заряженных минералах — при сохранении знака заряда. Для исследования влияния собирателя на флотируемость минералов определялась разность ΔЭП между ЭП минерала в присутствии и в отсутствие олеата Na (**I**) («электрокинетич. показатель»). Показано,

что отрицательно заряженные минералы имеют при равных pH одинаковые ЭП в содовой среде и в р-ре NaOH. Влияние соды на положительно заряженные минералы в присутствии I значительно сильнее, чем влияние NaOH. Так, ΔЭП для барита в р-ре соды при pH 10,3 в 10 раз выше, чем для NaOH. Кривая ΔЭП для апатита и кальцита в содовом р-ре имеет максимум, что автор объясняет перераспределением ионов $CO^{2}{}_{3}^{-}$ в двойном электрич. слое. На основании измерения ΔЭП показано, что сода, в применяемых для флотации конц-иях, служит активатором для кальцита и барита и сильным депрессором для мела. Измерения ЭП рекомендуются автором для установления рационального реагентного режима в технологич. процессе. М. Л.

57733. Инверсия двулучепреломления полиуроновых кислот под влиянием трипафлавина. Тиле, Андерсен (Inversion der Doppelbrechung von Polyuronsäuren durch Trypaflavin. Thiele Heinrich, Andersen Geert), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 2, 34—35 (нем.)

Трипафлавин (I), а также другие гетероциклич. соединения, содержащие не менее двух основных групп в системе из трех конденсированных циклов, весьма прочно связываются с полиуроновыми к-тами. I может обменивать ионы Pb^{2+} в Pb-уронатах. Акридинальгинаты в отличие от Cu-альгинатов обладают отрицательным двулучепреломлением. При диффузии I в ионотропный гель Cu-альгината или непосредственно в водоросли можно наблюдать послойное изменение знака двулучепреломления. Избыток I задубливает гель. Углеводородная цепь гексаметилендиамина недостаточно гидрофобна и жестка и не меняет оптич. свойств полиуронидов; многоядерные алкалоиды бруцин и стрихнин дают мутные коагуляты. И. С.

57734. Макроионы. III. Поведение полиамфолита в растворе. Эрлик, Доти (Macro-ions. III. The solution behavior of a polymeric ampholyte. Ehrlich Gert, Doty Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 14, 3764—3777 (англ.)

В качестве модели амфотерного полиэлектролита приготовлены и исследованы сополимеры (СП) метакриловой к-ты (от 23 до 57 мол. %) и 2-диметиламиноэтилметакрилата с мол. весом порядка сотен тысяч. Один из этих СП, содержащий 53,7 мол. % метакриловой к-ты и хорошо растворимый в воде при всех pH, исследован в водн. р-ре путем изменения вязкости и светорассеяния. Вблизи изоэлектрич. точки (ИТ) молекулы СП сильно сжаты силами электростатич. притяжения между соседними разноименно заряженными сегментами. Заметно также сильное притяжение между молекулами СП, на что указывают отрицательный второй вириальный коэфф. и увеличение рассеяния с увеличением угла. При изменении pH в обе стороны от ИТ в молекулярной цепи начинают преобладать ионы одного знака, притяжение уступает место отталкиванию и молекула распрямляется. При увеличении ионной силы р-ра (добавлением NaCl) указанные эффекты становятся менее резко выраженными, благодаря экранировке заряженных групп СП противоионами, и при конц-ии NaCl 0,1 *M* полиэлектролит ведет себя как обычный полимер. Часть II см. Oth A., Doty P., J. phys. Chem. 1952, 56, 43. Е. С.

57735. Влияние заряда на рассеяние света ассоциативными коллоидными электролитами. Майселс (Charge effects in light scattering by association colloidal electrolytes. Mysels Karol J.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 6, 507—522 (англ.)

Предложен упрощенный метод учета влияния заряда на рассеяние света колл. р-рами (РЖХим, 1955, 20912) с целью охвата «оптической эффективности» флюктуаций конц-ии. Показано, что наличие в флюктуирующем (рассеивающем) объеме ионов поддерживающего электролита или мономерных мицеллообразующих ионов приводит к заметному снижению этой эффективности; уровень этого снижения зависит от среднего молекулярного инкремента показателя преломления простых ионов. В результате уменьшаются мутность р-ра и вычисленное по ней значение мол. веса *M*. Произведен расчет соответствующих поправок для *M* и заряда мицелл *p*. Методом «мысленного эксперимента» (в духе квантовой механики) исследовано в идеализированных условиях влияние равновесия между мицеллами и мономерными ионами на конц-ию мономера. Рассчитаны поправки, связанные с этими концентрационными эффектами; показано, что они пренебрежимо малы. На основе полученных результатов произведен пересчет ранее опубликованных значений *M* и *p* для ряда ассоциативных коллоидов. С. Ф.

57736. Оптика порошкообразных материалов. Бодо, Хангош (Optics of powder materials. Bodó Z., Hangos I.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 3, 295—304 (англ.; рез. русс.)

Описан метод расчета изменений интенсивности света, испускаемого слоями флуоресцирующих порошков конечной толщины в зависимости от кол-ва этих слоев. Принимается, что частицы представляют собой маленькие призмы, и образованные ими слои соответствуют набору плоскопараллельных пластинок. Выводятся ф-лы для отражения и пропускания света одним слоем и соответствующие рекуррентные соотношения для *n* слоев, по которым произведен расчет поглощения падающего света в любом слое и во всей системе. Рассчитаны интенсивности света флуоресценции, испускаемого отдельными слоями в направлениях вперед и назад. Результаты всех этих расчетов представлены 5 подробными таблицами. Для проверки вычислений были поставлены опыты с двумя фосфорами (галофосфатами), активированными марганцем и сурьмой (те же образцы, что в предыдущей работе, см. РЖХим, 1955, 9328). Получено весьма хорошее согласие опытных данных с результатами вычислений. С. Ф.

57737. Вязкость и светорассеяние растворов полиэлектролитов в присутствии добавленных электролитов. Тераяма (Viscometric and light scattering behavior of polyelectrolyte solutions in the presence of added electrolytes. Terayama Hiroshi), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 181—198 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследование производилось с р-рами калийной соли поливинилсульфата (I), приготовленного из поливинилового спирта и хлорсульфоновой к-ты. Содержание серы в I равно 17,8%, что соответствует эквивалентному весу 180. Для 4 различных способов разбавления получены эмпирич. ф-лы, описывающие зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от конц-ии *c*. Получены следующие результаты. 1. Если при разведении сохраняется постоянным отношение конц-ий I и добавленного электролита (KCl, бромид цетилтриметиламмония (БЦ) и др.), то, за исключением предельных разбавлений, η_{sp}/c растет с уменьшением *c*, что указывает на развертывание цепочек I и увеличение радиуса ионной атмосферы. 2. Если постоянной сохраняется конц-ия добавленного электролита, скорость развертывания цепочек начинает уменьшаться и на первый план выступает эффект межмолекулярных взаимодействий, ослабевающих с разбавлением. Поэтому η_{sp}/c проходит через максимум. 3. Если постоянной поддерживается стехиометрич. конц-ия противоионов, это препятствует развертыванию цепей (РЖХим, 1956, 9989) и доминирующую роль в этом случае играет межмолекулярное взаимодействие и сжатие цепочек в более компактные клубки по мере разбавления.

4. Когда постоянной поддерживается конц-ия свободных противоионов, I ведет себя как обычный полимер, т. е. форма макромолекул не зависит от c. Анализ результатов по изучению рассеяния света позволяет сделать аналогичные выводы. В случае БЦ (вместо KCl) возникают дополнительные осложнения за счет больших сил внутри- и межмолекулярной ассоциаций, обусловленных длинными углеводородными цепочками БЦ, прочно связанными с молекулами I. С. Ф.

57738. **Исследования высокомолекулярных разветвленных карбоновых кислот. I. Мецгер, Гавалек** (Studien an höhermolekularen, verzweigten Carbonsäuren. I. Metzger A., Gawalek G.), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 3, 168—184 (нем.)

Ряд затруднений, возникающих при приготовлении мыл из синтетич. жирных к-т, приписывали наличию разветвленных к-т. Были синтезированы изокислоты C_{12}— C_1, и исследованы их свойства при изготовлении мыл. Найдено, что они не отличаются от нормальных синтетич. жирных к-т за исключением трудной высаливаемости некоторых изокислот. Приведены данные по т-ре плавления, плотности, коэфф. преломления и кислотным числам синтезированных изокислот, по высаливаемости мыл, приготовленных из нормальных и изокислот, по поверхностному натяжению р-ров натровых мыл, по их электропроводности и величинам парахора нормальных и изокислот. Ф. Н.

57739. **Диффузия углеводородов, спиртов и эфиров через водные растворы катионного детергента. Окуяма** (Diffusion of hydrocarbon, alcohols and esters through the aqueous solutions of cationic detergent. Okuyama Haruhiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 8, 548—552 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 18475), изучена при 25° диффузия (Д) различных в-в в 2,37%-ном р-ре предварительно диализованного триметилдодециламмония (I). Коэфф. диффузии D водорастворимых в-в (мочевина, фруктоза, KCl) мало отличаются от соответствующих величин при их Д в чистой воде. Здесь имеет место молекулярный механизм. В случае нерастворимого в-ва (бензол, II) D имеет значительно меньшую величину и определяется медленно идущим процессом Д мицелл I, насыщ. II, в среду, где мицеллы содержат только I. Используя рентгеновские данные для радиуса мицеллы I и считая, что объем последней возрастает пропорционально содержанию в ней II, автор по ур-нию Эйнштейна — Сезерленда вычисляет значения D, близкие к экспериментальным. Д исследованных полярных в-в (нормальный амиловый, октиловый и лауриловый спирты, этил- и бутилацетаты, диметил-, диэтил- и дибутилфталаты) происходит одновременно по двум различным механизмам — молекулярному и мицеллярному. Преобладание одного из них определяется растворимостью этих в-в в воде. Картина Д указывает на то, что установление равновесия между содержанием растворенных в-в в мицеллах и в дисперсионной среде представляет собой весьма длительный процесс. Б. Т.

57740. **Мицеллярные молекулярные веса некоторых солей с парафиновой цепью, определенные методом светорассеяния. Тартар, Лелонг** (Micellar molecular weights of some paraffin chain salts by 'ight scattering. Tartar H. V., Lelong A. L. M.), J. Chem. Phys., 1955, 59, № 12, 1185—1190 (англ.)

Метод рассеяния света по Дебаю применен для определения мицеллярных мол. весов в водн. р-рах следующих солей: нормальных алкансульфонатов Na (C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}) и Mg (C_8, C_{10}, C_{12}), алкилсульфатов Na (C_{10}, C_{12}, C_{14}), бромида и сульфата додецилтриметиламмония и хлорида дидодецилметиламмония. При расчетах функция Дебая экстраполировалась к критич. конц-ии мицеллообразования $c_{кр}$. Полученные результаты обсуждаются на основе существующих теорий рассеяния света р-рами детергентов. Особое внимание уделено электростатич. эффектам и роли диффузных оболочек противоионов, экранирующих собственные заряды мицелл. По различию значений $c_{кр}$ и по характеру дебаевских графиков сделан ряд выводов о влиянии простых ионов на процесс образования и стабильность мицелл. Напр., кривая зависимости мутности от конц-ии для последней из перечисленных солей имеет точку перегиба вблизи $c = 7{,}5$ *мг/мл*. Предполагается, что ниже этой конц-ии кол-во простых ионов недостаточно, чтобы обеспечить полное экранирование; в этой области имеет место равновесие между мицеллами различной степени сложности и простыми ионами; по мере уменьшения ионной силы уменьшается и сложность мицелл. В заключение сравнивается влияние моно- и бивалентных противоионов; отмечается бо́льшая эффективность экранирования поверхности мицелл ионами Mg^{2+}. С. Ф.

57741. **Теория белковых растворов. II. Хилл** (Theory of protein solutions. II. Hill Terrell L.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2270—2274 (англ.)

Формальная теория (сообщение I, (РЖХим, 1956, 570) распространена на случаи: 1) связывания белком малых ионов или различных молекул, 2) агрегации в белковом р-ре и 3) бинарных белковых р-ров. Соответственно получены следующие результаты. 1) Выведено ур-ние связывания, учитывающее влияние всех прочих компонентов на связывание данного компонента; введена поправка на конечную конц-ию белка; получено ур-ние обычного вида для расчета изоэлектрич. точки, в котором конц-ия заменена на абс. активность. 2) В отличие от сообщения I выведены формальные соотношения, в которые агрегация входит явным образом. При этом агрегация трактуется по аналогии с молекулярными роями в газах, рассмотренными авторами ранее (РЖХим, 1956, 18683). Предложенный метод расчета пригоден для белковых молекул любой формы. 3) Рассчитан 2-й вириальный коэфф. бинарного белкового р-ра, содержащего малые молекулы или ионы; получены ур-ния связывания последних в таком р-ре. С. Ф.

57742. **Качественная теория метахромазии в растворе. Шуберт, Левин** (A qualitative theory of metachromasy in solution. Schubert Maxwell, Levine Anne), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 16, 4197—4201 (англ.)

На основании литературных данных и результатов собственных точных измерений спектров поглощения метиленового синего, метиленового зеленого и кристаллич. фиолетового (РЖХимБх, 1955, 14220) разработана качеств. теория метахромазии в водн. р-рах мукополисахаридов и анионных детергентов. Основные положения теории. 1. Хромотропы образуют в р-ре анионные рои или мицеллы, плотность заряда которых зависит от природы хромотропа и состава р-ра. В промежутках между мицеллами плотность анионов невелика. 2. Катионы обратимо связаны с мицеллами; связь тем прочнее, чем больше заряд катиона. 3. В р-ре метахроматич. красителей (К) имеет место равновесие между катионами различной степени полимеризации $D^+ \rightleftarrows D_2^{2+} \rightleftarrows D_3^{3+} \rightleftarrows D_4^{4+}$. Положение равновесия зависит от конц-ии К. Каждый полимерный катион обладает характерным спектром поглощения. 4. Метахроматич. окраска является результатом селективного обратимого связывания мицеллами катионов с наибольшим зарядом. При этом равновесие смещается вправо и увеличивается общее кол-во ионов К с большим зарядом в мицеллярном и межмицеллярном простран-

стве. Предложенная теория объясняет обращение метахроматич. окраски при прибавлении избытка нейтр. соли увеличением кол-ва катионов в р-ре. Эффективность соли тем выше, чем больше заряд ее катионов, конкурирующих с катионами К. Наличие равновесия может объяснить отклонения от закона Бера в р-рах К. Теория предсказывает ряд явлений: сходство изменения окраски для данного метахромного К в присутствии любого хромотропа; влияние катиона соли и конц-ии К на изменение метахроматич. окраски в присутствии электролита; наличие метахромазии в р-рах анионных К типа эозина в присутствии катионных детергентов и др. И. С.

57743. **Сольватация гидрозоля гидрата окиси алюминия в спирто-водных растворах. Руфимский П. В.,** Коллоид. ж., 1956, 18, № 1, 83—87

Исследована сольватация конц. (9 *г/л*) золя Al_2O_3 в водно-спиртовых р-рах переменного состава путем рефракто- и денситометрич. определений содержания спирта в ультрафильтратах (интермицеллярной жидкости). Установлено, что с возрастанием конц-ии спирта кривая сорбции воды проходит через минимум при 35%. В конц. р-рах спирта золь тиксотропно застудневает, причем начало этого процесса обнаруживается при конц-ии, значительно более высокой (71,1%), чем конц-ия минимума сорбции воды. А. Т.

57744. **Набухание пленок желатины. Влияние температуры высушивания и выдерживания пленок в атмосфере с высокой относительной влажностью. Джоплинг** (The swelling of gelatin films. The effects of drying temperature and of conditioning the layers in atmospheres of high relative humidity. Jopling D. W.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 2, 79—84 (англ.)

Измерены т-ра плавления и набухание в дистилл. воде пленок желатины (I), высушенных при т-ре 6—90° и выдержанных в атмосфере с различной относительной влажностью *R*. Пленки из I, содержащей соли, быстро набухают до максим., а затем сокращаются до равновесной толщины: избыточное набухание объясняется осмотич. поглощением воды, а последующее сокращение связано с вымыванием солей. Пленки из I, деионизованной с помощью ионообменников, сразу набухают до равновесной толщины. Набухание I минимально при т-ре высушивания $\approx 35°$. Выдерживание пленок при комнатной т-ре и $R > 70\%$ уменьшает набухание, но т-ра плавления не меняется. После выдерживания в течение нескольких суток при большей *R* и 50° уменьшается набухание и растет т-ра плавления. Уменьшение набухания с ростом т-ры высушивания до т-ры гелеобразования I объясняется формированием более прочных связей. При еще более высокой т-ре I переходит в «золеобразное» состояние и структура не образуется. В атмосфере с большой *R* вода проникает в пленку и способствует возникновению прочных связей между молекулами I. И. С.

57745. **Структурные и электрокинетические свойства осадочных мембран. Карпова И. Ф., Игнатьева Л. А., Русакова Н. М.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 4, 117—126

Получены осадочные мембраны (Мб) $Cu_2[Fe(CN)_6]$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ на коллодиевой пленке. Для получения воспроизводимых Мб необходимо точно соблюдать условия опыта: продолжительность приготовления, конц-ию исходных р-ров $K_4Fe(CN)_6$ и $CuSO_4$ или $FeCl_3$, последовательность в смене р-ров. Исходная коллодиевая пленка должна быть без изъянов и хорошо промыта от спирта и эфира. Полученные Мб промываются несколько дней проточной водой. Варьируя условия получения и структуру коллодиевой пленки, можно получить Мб со средним радиусом пор $r_{ср}$= =1—12 *мμ*. Мб с большим $r_{ср}$ хуже воспроизводимы. Измерены числа переноса n_{Cl^-} и n_{K^+} аналитич. и диффузионным методами. С уменьшением $r_{ср}$ n_{Cl^+} уменьшается, а n_{K^+} растет, что свидетельствует об отрицательном заряде Мб. При $r_{ср}$ = 1,2 *мμ* n_{Cl^-} = 0,110. Осадочные Мб имеют бо́льшую электрохим. активность, чем коллодиевые. Вычисленный по ф-ле Гельмгольца—Смолуховского электрокинетич. потенциал осадочных Мб ζ с увеличением $r_{ср}$ от 3,5 до 10,9 *мμ* изменяется от —1 до —8,3 *мв*. И. С.

57746. **Коэффициент диализа и молекулярные размеры. Каналь, Мариньян, Барде** (Coefficient de dialyse et grandeurs moléculaires. Canals E., Marignan R., Bardet L., M-lle), Ann. pharmac. franç., 1955, 13, № 11, 645—648 (франц.)

С применением радиоактивных индикаторов J^{131} и P^{32} измерены коэфф. диализа δ для NaJ, NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 через целлофановые мембраны и целлофильтры разной пористости (δ — кол-во в-ва, проходящее в 1 сек. через 1 *см*² мембраны при разности конц-ий равной 1). Показано, что δ значительно уменьшается при уменьшении конц-ии соли, в то время как истинный коэфф. диффузии *D* в массе в-ва мембраны несколько растет. В присутствии одного и того же катиона отношение δ для двух анионов примерно равно отношению *D*, но при различных катионах δ для аниона различно. Величина δ зависит от степени набухания мембраны и не может служить для характеристики размеров иона или молекулы. И. С.

57747. **Изучение начальных стадий спекания твердых тел, обусловленного процессами вязкого течения, испарения — конденсации и самодиффузии. Кингери, Берг** (Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation — condensation, and selfdiffusion. Kingery W. D., Berg M.), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 10, 1205—1212 (англ.)

С помощью прибора, в котором частицы нужного размера проводятся сквозь зону электрич. дуги, приготовлены правильные шарики с радиусом 50—150 μ из стекла, NaCl, Cu, Al_2O_3, ZrO_2. Два шарика, прижатые друг к другу, нагревали в установленной на предметном столике микроскопа микропечи в атмосфере He, H_2, в вакууме или на воздухе. Измерение скорости роста перешейка, образующегося при спекании шариков, и уменьшения расстояния между их центрами позволяет определить характер процесса, определяющего начальные стадии спекания. Показано, что спекание стеклянных шариков при 700—750° происходит благодаря вязкому течению стекла. Рассчитанная по скорости спекания вязкость стекла имеет правильный порядок величины. Шарики из NaCl при 700—750° спекаются вследствие испарения соли с их поверхности и конденсации в месте контакта, где радиус кривизны мал. Расчет приводит к величине упругости паров, совпадающей с определенной непосредственно. Для медных шариков при 950—1050° определяющим скорость спекания является процесс самодиффузии; коэфф. самодиффузии Cu и его температурная зависимость, рассчитанные по данным опыта, близки к полученным другими методами. Для тугоплавких ZrO_2 и Al_2O_3 при 1500—2200° не получено однозначных результатов. В этом случае большую роль играют примеси в материале и величина сжимающего давления. И. С.

57748. **Молекулярное течение в присутствии и в отсутствие постороннего газа через многократно изогнутую трубку, служащую моделью системы пор. Хибю, Паль** (Fremdgasbehinderte und reine Molekularströmung durch eine vielfach geknickte Röhre als Modell für ein Porensystem. Hiby J. W.,

Pahl M.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 1, 80—84 (нем.)

Рассмотрено молекулярное течение газа с молекулами массы m_1 через коленчатую трубку, состоящую из множества одинаковых цилиндрич. звеньев радиуса a и длины L. Помимо текущего газа, в трубке может находиться посторонний газ с массой молекулы $m_2 \gg m_1$. Принимается, что длина свободного пути легких молекул между их столкновениями друг с другом $\lambda \to \infty$, а между их столкновениями с тяжелыми молекулами $\lambda \gg L$. Во всей трубке градиент плотности легких молекул и градиент давления постоянны. Показано, что коэфф. проницаемости коленчатой трубки при молекулярном течении газа пропорционален такой же величине для прямой трубки того же диаметра и зависит от L/a. Эта зависимость определена для $2 \leqslant L/a \leqslant 10$. Коленчатая трубка с $L/a = 3{,}3$ может рассматриваться как элемент модели пористой среды, образованной одинаковыми сферич. частицами с наиболее плотной укладкой, т. е. при 12 точках контакта у каждой частицы. Для моделирования беспорядочной укладки шаров надо принять $L/a \approx 3$. Подобные модельные представления позволяют дать теорию молекулярного течения газа через пористую среду. А. К.

57749. О причинах, влияющих на устойчивость фазовой решетки при прекращении ультразвука. Порека (On the causes affecting the phase grating permanence, at the stopping of the ultrasounds. Porreca F.), Nuovo cimento, 1956, **3**, № 2, 371—376 (англ.; рез. итал.)

При прохождении стоячих ультразвуковых волн через суспензию частицы собираются в параллельных узловых плоскостях, отстоящих на $^1/_2$ волны одна от другой, и образуется решетка, обнаруживаемая по диффракционной картине. Эта решетка устойчива еще некоторое время t после прекращения ультразвука. Высказано предположение, что устойчивость решетки связана с электрич. зарядом частиц, так как явление наблюдается лишь в полярных жидкостях (вода и спирты), в которых частицы окружены диполями, образующими области с коэфф. преломления, отличным от остальной массы жидкости. Показано, что у суспензий крахмала в смесях воды с этиловым и изопропиловым спиртами t меньше, чем у суспензий в чистых жидкостях; при соотношениях спирта и воды, характеризующихся наибольшей ассоциацией, $t = 0$, так как соответствующие смеси не содержат свободных диполей и ведут себя как аполярные жидкости. Прибавление электролитов — KCl, NaCl, $HgCl_2$ — уменьшает кол-во свободных диполей в водн. суспензии крахмала и t уменьшается. И. С.

57750. Распространение ультразвука в суспензиях частиц в жидкости. Басби, Ричардсон (The propagation of ultrasonics in suspensions of particles in a liquid. Busby J., Richardson E. G.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 2, 193—202 (англ.)

Импульсным методом измерен коэфф. затухания α при прохождении ультразвука с частотой $f = 1$—10 *Мгц* через монодисперсные суспензии (С) стеклянных шарообразных частиц с радиусом 8—100 μ и полидисперсные С кварца в воде. В монодисперсных С скорость звука линейно растет от 1498 до 1510 *м/сек* с ростом конц-ии С до 15% при т-ре 25°. α линейно растет с конц-ией, что указывает на отсутствие взаимодействия между частицами, вплоть до конц-ии 18 об.% $\cdot\alpha$ растет с размером частиц. Для полидисперсных С измерялось изменение α по мере оседания частиц. Измерены также α при прохождении ультразвука через осадки стеклянных шариков и осадки просеянного морского песка. Результаты, полученные с С, хорошо подтверждают теоретически выведенные ур-ния (Sewell C. J. T., Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1910, **A210**, 239). Для осадков, из-за взаимодействия между частицами, эти ур-ния не соблюдаются. В этом случае α пропорционален f^4 лишь в области больших частот, а при малых частотах пропорционален f. Акустич. метод может быть применен для определения размеров частиц С. И. С.

57751. Самоочищение атмосферы. Хаксель, Шуман (Selbstreinigung der Atmosphäre. Haxel O., Schumann G.), Z. Phys., 1955, **142**, № 2, 127—132 (нем.)

Присутствующие в воздухе природные радиоактивные элементы, в особенности продукты превращения эманаций Ra и Th, немедленно после своего образования осаждаются на частицах аэрозолей и поэтому могут служить индикаторами при исследовании атмосферных аэрозолей. Опыты показали, что долгоживущий RaD не находится в равновесии со своими короткоживущими предшественниками. Из величины этого отклонения от равновесия вычисляется средняя продолжительность (τ) нахождения RaD, а следовательно, и частиц аэрозолей в нижних слоях атмосферы. Величина τ — порядка нескольких дней. Продукты взрыва атомных бомб, частично достигающие стратосферы и регистрируемые у земной поверхности часто лишь через несколько месяцев, указывают, что в верхних слоях атмосферы значения τ значительно более высоки, так как в этих слоях отсутствуют обычные частицы пыли и тумана. В. А.

57752 П. Наука о коллоидах. Том I. Необратимые системы. Кройт Г. Р. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1955, 538 стр., илл., 25 р. 75 к.

57753 К. Коллоидная химия. Физическая химия элементов и дисперсных систем. Учебник для вузов. Ткач (Koloidná chémia. Fyzikáln achémia prvkov a disperzných sústav. Tkáč Alexander. Bratislava, SVTL, 1955, 221 [7] s., il., 10 Kčs. (словац.)

57754 К. Коллоидная химия. Поухлый (Koloidný chemie. Pouchlý Julius. Praha, SNTL, 1955, 199 s., il., 15,40 Kčs.) (чеш.)

57755 К. Наука о кремнии. Обзор коллоидно-химических свойств и явлений у веществ, состоящих преимущественно из кремния. Хаузер (Silicic science: a review of the colloid scientific properties and phenomena exhibited by matter composed essentially of the element silicon. Hauser Ernst Alfred. Princeton, N. J., Van Nostrand, London, Macmillan, 1955, XII, 188 p., ill., 37 sh. 6d.) (англ.)

57756 К. Определение размеров частиц. Кейдл (Particle size determination. Cadle R. D. New York — London, Intersci. Publ., 1955, XV, 303 p., ill., 40 sh.) (англ.)

57757 К. Измерение величины частиц весьма тонких порошков. Роз (Measurement of particle size in very fine powders. Rose Horace Edgar. Chem. publ. Co., 1954, 127 p., ill., 2.75 doll.) (англ.)

См. также: Лиофильные колл. и макромол. 58223, 58225, 58226, 58232, 58242—58246, 58251, 58252, 58264, 58587. Ассоциативные коллоиды и полиэлектролиты 58247. Гели 58249, 58250. Устойчивость колл. систем 58241. Седиментация 58231, 58235. Оптич. св-ва 58224, 58232, 58234, 58236, 58237. Строение частиц 58248

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

57758. Необычные валентности некоторых металлов. Некрасов Б. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 137—144

Обзорный доклад. Библ. 40 назв. А. Н.

57759. Искусственные элементы. I, II, III. Херман (Künstliche Elemente. I, II, III. Herrmann G.), Chem. Technik, 1954, 6, № 9, 494—502; № 12, 663—670; 1955, 7, № 1, 6—10 (нем.)

Обзор. Библ. 32 назв. Н. Г.

57760. Разделение редких земель ионообменным методом. VII. Количественные данные по элюированию неодима. Спеддинг, Пауэлл (The separation of rare earths by ion exchange. VII. Quantitative data for the elution of neodymium. Spedding F. H., Powell J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2545—2550 (англ.)

Изучался механизм процесса разделения редкоземельных элементов на ионитах при помощи р-ров лимонной к-ты (pH 5,0—8,0). В качестве ионита был использован нальцит HCR в H- или NH_4-форме с диам. частиц 0,30—0,42 *мм*. Высота слоя смолы 100 *см*. Адсорбционная емкость нальцита относительно ионов H^+ и ионов неодима $Q = 4{,}26$ *мэкв/г* воздушно-сухой смолы. Адсорбционная полоса в колонке хорошо заметна в синем свете. Для того чтобы избежать описанного ранее (Spedding F. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2354) образования осадка RCit·$2H_2O$ (где R — ион редкоземельного металла), забивающего поры ионообменника, рекомендуется вначале давать быстрый ток элюента (5—8 *см/мин*), а затем медленный. Показано, что передний фронт адсорбционной полосы движется при элюировании равномерно, а задний — сначала медленнее, а затем с той же скоростью, что и передний фронт; тогда полоса продвигается по колонне, сохраняя свою длину. Сумма эквивалентов Nd^{3+} и NH_4^+, адсорбированных на ионите после достижения равновесия, равна Q, а сумма конц-ий Nd^{3+} и NH_4^+ в р-ре равна исходной конц-ии NH_4^+ в элюенте. Конц-ия NH_4^+ и общая конц-ия Nd в элюате линейно меняются с конц-ией NH_4^+ в элюенте. Равновесие р-ции $Nd^3_s + 3H^+_R \rightleftarrows Nd^{3+}_R + 3H^+_s$, где значки S и R относятся к р-ру и твердой фазе, почти полностью сдвинуто вправо. Объем элюента, вводимого в колонку до проскока Nd^{3+}, равен частному от деления кол-ва нальцита, оставшегося после адсорбции неодима в H-форме, на конц-ию NH_4^+ в элюенте. И. С.

57761. Разделение редкоземельных и сопутствующих им элементов. IX. Исследование экстракции церия. 3. Хагивара (稀土類元素及び隨伴元素の分離法に關する研究 第9報. セリウムの抽出. その3. 萩原善次), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem., 1954, 57, № 4, 266—269 (япон.)

Смешивают 20 *мл* стандартного р-ра $Ce(SO_4)_2$, 1,64 *г* купферона (I), 65 *мл* $C_6H_5OCH_3COO$ и различные кол-ва H_2SO_4 (или NaOH) и водн. фазу разбавляют до 50 *мл*. Р-р встряхивают в течение 3—5 мин., затем дают отстояться и исследуют распределение Ce^{4+} в обеих фазах. Коэфф. распределения Ce(D) определяется теоретически из ур-ния $\lg D = 4\lg\,[I] + 4\,[H^+] + 4{,}60$. Полученные эксперим. значения коэфф. распределения находятся в удовлетворительном согласии с вычисленными по приведенному ур-нию. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 50470.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 3720. Katsuya Inouye.

57762. Выделение тулия ионообменным методом на последовательно соединенных колонках. Лорье (Séparation du thulium par le procédé d'échanges d'ions sur colonnes en série. Loriers Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 2, 261—263 (франц.)

Из природной смеси, содержащей 0,02—0,03% Tu, одним из классич. методов фракционированного осаждения получают продукт, обогащенный иттриевыми землями с большим мол. весом и содержащий 0,1—0,2% Tu. Дальнейшее выделение Tu производят описанным ранее (РЖХим, 1954, 19714) ионообменным методом в серии колонн в два этапа. На первом этапе в качестве элюента берут 0,5—1%-ный р-р этилендиаминтетрауксусной к-ты, доведенной аммиаком до pH 4,5, и получают смесь Er и Yb с 2—3% Tu. На втором этапе элюирование производят 5%-ной лимонной к-той (pH 2,7), что дает концентрат, содержащий 80—90% Tu. Окончательную очистку производят ионообменным методом в одной колонне, элюируя горячим (90°) цитратным р-ром (pH 3,2). Элюент содержит Na^+, который способствует разделению Tu и Er. Конечный продукт содержит 99,5% Tu. И. С.

57763. О новом основном ацетате меди. Готье (Sur un nouvel acétate basique de cuivre. Gauthier Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 644—647 (франц.)

Зеленый основной ацетат меди $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (I) получен рядом методов: осаждением р-ров $Cu(CH_3COO)_2$ (II) действием р-ра NH_3, извести или NaOH, а также р-цией р-ра II со свежеосажденной $Cu(OH)_2$. I не растворим в воде, медленно разлагается на холоду, быстро разлагается с выделением CuO при нагревании с маточным р-ром или при нагревании до 100°. При обработке I холодным насыщ. р-ром II образуется известная синяя соль $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$. И. Р.

57764. Оксинат четырехвалентного празеодима. Кудо, Накацука (Oxinate of tetrapositive praseodymium. Kudo Ichiro, Nakatsuka Yuichi), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 1, 50—52 (англ.)

Р-р 8-оксихинолин-5-сульфоновой к-ты (6 *г*) в 100 *мл* 0,5 н. р-ра аммиака смешивают с $Pr(NO_3)_3$ (0,7 *г* в расчете на Pr_6O_{11}). Полученный р-р переносят в 200-*мл* стакан, в котором помещена небольшая чашечка, наполовину заполненная 10%-ным р-ром NH_4NO_3. Вокруг чашечки, в р-ре $Pr(NO_3)_3$, располагают цилиндрич. платиновой листок, служащий анодом, а в р-р NH_4NO_3 — платиновую проволоку, служащую катодом. Электролиз проводится в течение 2 час. при напряжении 4—5 *в* и плотности тока на аноде 0,4 *а/дм²*. Во время электролиза анодную жидкость энергично перемешивают и поддерживают щелочной. После окончания процесса анодную жидкость, окрашенную в темный цвет, смешивают с 4 *г* оксина и смесь нагревают в заплавленной трубке при 100° в течение 2 час. Выделяются мелкие кристаллы, которые отфильтровывают, промывают горячей водой, разб. аммиаком, спиртом, эфиром и сушат при комн. т-ре. Данные хим. анализа соответствуют ф-ле $Pr(C_9H_6NO)_4 \cdot 2H_2O$ (I). В-во окрашено в желтоватый цвет, так же как аналогичное соединение неодима (но соединение неодима содержит 1 H_2O). I устойчив в аммиачном р-ре даже в присутствии некоторых восстановителей, но постепенно разлагается щелочами. В кислой среде Pr(4+) восстанавливается до Pr(3+). I не растворим в воде и органических р-рителях. Оксинат трехвалентного празеодима $Pr(C_9H_6NO)_3 \cdot H_2O$ получают взаимодействием подкисленного уксусной к-той разб. р-ра $Pr(NO_3)_3$ со спиртовым р-ром оксина. Смесь подщелачивают аммиаком и нагревают на водяной бане. В-во

выделяется в виде порошка, окрашенного в желтый цвет. Его отделяют и сушат так же, как описано для I. В-во не растворяется в воде и органич. р-рителях, разлагается под действием к-т и щелочей. Е. Т.

57765. Перекись титана. Кхаркар, Пател (Peroxide of titanium. Kharkar D. P., Patel C. C.), Current Sci., 1955, **24**, № 12, 413—414 (англ.)

Прибавлением р-ра аммиака к смеси $TiCl_4$ и H_2O_2 (TiO_2: H_2O_2 = 1 : 1,2) получен светложелтый осадок перекиси Ti(I). Свежеполученная I имеет состав $TiO_3 \cdot xH_2O$. При стоянии содержание активного O уменьшается· через 8 суток состав соответствует Ti_2O_5, через 3 месяца I полностью разлагается до TiO_2. Р-ция с щавелевой к-той указывает на наличие в I двух OH-групп, на основании чего для I принята ф-ла надтитановой к-ты $Ti(OH)_2 - O - O$. И. С.

57766. Кристаллическое соединение аммиак-боран, H_3NBH_3. Шор, Парри (The crystalline compound ammonia-borane, H_3NBH_3: Shore Sheldon G., Parry Robert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6084—6085 (англ.)

H_3NBH_3 (I) получен, исходя из $B_2H_6 \cdot 2NH_3$, по р-ции $[H_2B(NH_3)_2][BH_4] + NH_4Cl \rightarrow [H_2B(NH_3)_2]Cl + H_3NBH_3 + H_2$ и, более легко, с помощью $LiBH_4$ в присутствии диэтилового эфира: $LiBH_4 + NH_4Cl \rightarrow LiCl + H_3NBH_3 + H_2$ или $2LiBH_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + 2H_3NBH_3 + 2H_2$. Выход I 45%. Мол. вес I (31 ± 4) указывает на мономерность соединения. Из I и водн. р-ров I при комн. т-ре медленно выделяется H_2. Из эфирного р-ра I при комн. т-ре выпадает белый осадок, содержащий, повидимому, $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ и, возможно, $(H_2NBH_2)_x$. Приведены данные рентгенографич. исследования порошка I. В. Ш.

57767. Получение Nb_2O_5, не содержащей тантала. Кабелл, Милнер (The preparation of tantalum-free niobium pentoxide. Cabell M. J., Milner I.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 9, 482—483 (англ.)

14,9 *г* Nb_2O_5, содержащей 1,4% Ta_2O_5, сплавляют с 150 *г* $KHSO_4$ в Pt-тигле, кипятят с 1 *л* воды, доводят pH до 7 р-ром NH_3, кипятят полчаса и центрифугируют. Осадок кипятят 2 раза с р-ром NH_4Cl и центрифугируют. Растворяют осадок в 24 *мл* 40%-ной HF и доводят до 1 *л* р-ром 3 *M* HCl+0,1 *M* HF. Пропускают через политеновую колонку 1,35×39 *см* с анионообменником Deacidite-FF, предварительно промытую 4 *M* NH_4Cl+1 *M* NH_4F и 3*M* HCl+0,1 *M* HF, элюируют 250 *мл* 3 *M* HCl+0,1 *M* HF, фильтруют элюат, добавляют небольшой избыток NH_3, центрифугируют и сушат осадок. Для удаления SiO_2 обрабатывают H_2SO_4+ +HF и прокаливают при 850°. Полученная спектроскопически чистая Nb_2O_5 содержит<5 ч. на 1 млн. Ta_2O_5, а при исходной навеске 4 *г*— менее 1 ч. на 1 млн. Ta_2O_5. Содержание остальных примесей также меньше, чем в исходном препарате. И. С.

57768. Газообразные гидроокиси. I. О газообразной $WO_2(OH)_2$. Глемзер, Фёльц (Gasförmige Hydroxyde. I. Über gasförmiges $WO_2(OH)_2$. Glemser Oskar, Völz Hans G.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 2, 33 (нем.)

При пропускании смеси водяных паров с N_2 над WO_3 при т-ре >1000° образуется газообразная $WO_2(OH)_2$ по р-ции WO_3 (тв.)+ H_2O (газ)→ $WO_2(OH)_2$ (газ.) Потеря в весе WO_3 *y* растет линейно с давлением водяных паров *x* по ур-нию $y = Ax + B$, где $A = K_p = p_{WO_2(OH)_2}/p_{H_2O}$, а *B* — равновесное значение p_{WO_3}. При 1100° K_p= =$3{,}84 \cdot 10^{-3}$. Между 1100 и 1200° ΔH р-ции WO_3(газ)+ + H_2O (газ)= $WO_2(OH)_2$ (газ) равна—13 *ккал/моль*. По ΔH рассчитана теплота испарения $WO_2(OH)_2$, равная 60 *ккал/моль*. По величине *B* определена теплота сублимации WO_3 между 1100—1200°; найдено значение 42 *ккал/моль*. И. С.

57769. О получении очень чистого хлорида натрия. Тояма (高純度鹽化ナトリウムの製造に就いて. 遠山一郎), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 3, 124 —127 (япон.; рез. англ.)

Описаны 2 метода получения чистого NaCl. 1) 1 *кг* NaCl растворяют в 0,9 *л* H_2O, охлаждают до —5°, отделенные кристаллы растворяют в воде, снова охлаждают до —3°, осадок $NaCl \cdot 2H_2O$ сушат 8 час. при 110° и перекристаллизовывают. Выход NaCl 23%, чистота 99,97%. 2) К соли прибавляют двойное кол-во конц. HCl, р-р нагревают и оставляют на 3 часа. После выделения кристаллов удаляют HCl, осадок растворяют в воде и перекристаллизовывают. После высушивания при 110° в течение 8—16 час. выход NaCl 37%, чистота 99,98%. А. Н.

57770. О положении области закиси железа на диаграмме железо - кислород. Орби, Марьон (Sur la position du domaine du protoxyde de fer dans le diagramme fer-oxygène. Aubry Jacques, Marion Fernand), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 776—779 (франц.)

Состав закиси Fe (I) в равновесии с металлич. Fe определялся тремя методами: 1) хим. анализом продуктов взаимодействия окислов Fe с избытком металла, образующихся при нагревании смесей в вакууме между 711—900°; 2) по результатам измерения зависимости электропроводности I от состава находящейся с ней в равновесии газовой фазы ($H_2 + H_2O$) и 3) измерением параметров кристаллич. решеток окислов в зависимости от их состава. Установлено, что выше 1000° I занимает на диаграмме железо — кислород область почти постоянной ширины; состав I изменяется от $Fe_{0,946}O$ до $Fe_{0,875}O$. В равновесии с газовой фазой с большим содержанием H_2O I частично окисляется во время закалки до магнетита. При большом содержании H_2 в газовой фазе это окисление практически не имеет места. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 3627. Н. П.

57771. О фосфатах бария и кальция. Артюр (Contribution à l'étude des phosphates de baryum et de calcium. Arthur André), Ann. Chimie, 1955, **10**, nov.-déc., 968—1017 (франц.)

Системы P_2O_5—BaO—H_2O (I) и P_2O_5—CaO—H_2O (II) исследовались в нейтр. и щел. средах при комнатной т-ре методом остатков; образующиеся соединения идентифицировались хим. и рентгеноструктурным методами. В системе I установлено образование $Ba(H_2PO_4)_2$, $BaHPO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$ и $Ba(OH)_2 \cdot 3\,Ba_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$. Эти результаты подтверждены ходом кривой нейтр ции $Ba(OH)_2$ фосфорной к-той. В системе II в результате исследования гидролиза $CaHPO_4$ при различных т-рах и рентгеноструктурного изучения продуктов установлено образование $CaHPO_4$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Ca(OH)_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2\,xH_2O$. Пиролитич. исследование показало, что $Ba(H_2PO_4)_2$ переходит в $Ba(PO_3)_2$, т. пл. 845°, переходящий при длительном нагревании при 1275° в вакууме в $Ba_2P_2O_7$. Аналогично, $Ca(H_2PO_4)_2$ при прокаливании переходит в $Ca(PO_3)_2$, превращающийся при 910° в $Ca_2P_2O_7$. Последний при 1200—1300° переходит в $Ca_3(PO_4)_3$. В. И.

57772. К химии конденсированных фосфатов и арсенатов. XIII. Ход обезвоживания дигидромонофосфатов лития, натрия, калия и аммония. Тило, Грунце. XIV. Поведение тримета- и тетраметафосфатов лития, натрия, калия и аммония и их гидратов при нагревании. Грунце, Тило (Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate. XIII. Der Entwässerungsverlauf der Dihydrogenmonophos-

phate des $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $NH^{\cdot}_4$. Thilo Erich, Grunze Herbert). XIV. Das Verhalten der Trimeta- und Tetrametaphosphate des $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und NH_4 und ihrer Hydrate beim Erhitzen. Grunze Herbert, Thilo Erich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 5-6, 262—283; 284—292 (нем.)

XIII. Ход обезвоживания LiH_2PO_4, NaH_2PO_4, KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$ на воздухе и при повышенном парц. давлении p_{H_2O} исследован гравиметрич., рентгенографич., аналитич. и хроматографич. методами. При нагревании фосфатов идут р-ции конденсации и, частично, гидролиза. Ход процесса зависит от различий давлений пара и энергий решетки образующихся промежуточных продуктов и, при нагревании на воздухе при малых p_{H_2O}, различен для изученных солей. LiH_2PO_4, свободный от примесей, негигроскопичен. При 140—145° начинается образование ряда фосфатов $Li_nH_2P_nO_{3n+1}$ с n от 2 до 90. При 210° образуется кристаллич. $(LiPO_3)_x\cdot$ $\cdot H_2O$, который выше 250° переходит в высокотемпературную модификацию. Из NaH_2PO_4 выше 160° образуется кристаллич. $Na_2H_2P_2O_7$; выше 240°— смесь низкотемпературной модификации соли Маддреля $(NaPO_3)_x\cdot$ $\cdot H_2O$ и триметафосфата; при 300° соль Маддреля переходит в высокотемпературную модификацию, при 400°— в триметафосфат; при 625° $Na_3P_3O_9$ плавится. При медленном нагревании KH_2PO_4 вначале получается лишь соль Курроля $(KPO_3)_x\cdot H_2O$, образующая корку на исходном материале, и процесс задерживается; около 250° корка разрывается и оставшаяся внутри соль обезвоживается. Если сразу нагреть KH_2PO_4 до 250° образуется кристаллич. соединение $2KH_2PO_4\cdot K_2H_2P_2O_7$. Обезвоживание $NH_4H_2PO_4$ идет аналогично обезвоживанию LiH_2PO_4. При нагревании монофосфатов при повышенном p_{H_2O} отдача H_2O происходит при более высоких т-рах. Образуются аморфные смеси солей с цепными анионами со средними степенями конденсации. Затем они дисмутируются на моно- и дифосфаты и высокомолекулярные полифосфаты, и наконец вся соль переходит в полифосфат $(MPO_3)_x\cdot H_2O$. Несколько отлично ведет себя лишь NaH_2PO_4, превращающийся при больших p_{H_2O} вначале в кристаллич. $Na_2H_2P_2O_7$. Авторы считают, что нерастворимые конденсированные фосфаты, арсенаты и арсенофосфаты Li и конденсированный фосфат NH_4 являются высокомолекулярными полисоединениями с цепными анионами; обозначение их «гекса-» или «дека-» метафосфатами не обосновано.

XIV. Изучено термич. обезвоживание метафосфатов щел. металлов. По поведению при нагревании на воздухе изученные соли можно разбить на 5 типов: 1) метафосфаты, устойчивые до т. пл., $Na_3P_3O_9$, или превращающиеся, после расщепления на радикалы, в другие метафосфаты или высокополимерные полифосфаты, $Na_4\cdot$ $\cdot P_4O_{12}$, $K_3P_3O_9$; 2) гидраты метафосфатов, отдающие кристаллизационную воду без побочных р-ций, $Na_3P_3O_9\cdot$ $\cdot 6H_2O$, $Na_3P_3O_9\cdot 1,5H_2O$, обе модификации $Na_4P_4O_{12}\cdot$ $\cdot 4H_2O$; 3) метафосфаты, поглощающие при нагревании влагу из воздуха и гидролизующиеся до кислых полифосфатов, $(NH_4)_3P_3O_9$, $(NH_4)_4P_4O_{12}$; 4) гидраты, теряющие часть кристаллизационной воды и гидролизующиеся остальной частью, $Li_4P_4O_{12}\cdot 4H_2O$, $K_4P_4O_{12}\cdot 2H_2O$, I и II формы $Na_3P_3O_9\cdot H_2O$; 5) гидраты, которые при нагревании выше 100° полностью гидролизуются до кислых полифосфатов, $Li_3P_3O_9\cdot 3H_2O$. При нагревании при повышенных p_{H_2O} все метафосфаты, включая $Na_3P_3O_9$, полностью гидролизуются до дигидромонофосфатов, которые затем обезвоживаются, как описано в части XIII. Часть XII см. РЖХим, 1956, 54178. И. С.

57773. Неорганические оксониевые соединения. Кругиус Е. А., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 534—536

Получен $Al_2O_3\cdot 4SO_3\cdot 3H_2O$ (I), изоморфный с NH_4-$Al(SO_4)_2$ (II) и осуществлен переход I в II; на этом основании для I предложена ф-ла $[Al(SO_4)_2]OH_3$. Осуществлен переход $3Al_2O_3\cdot 4SO_3\cdot 9H_2O$ в $3Al_2O_3\cdot 4SO_3\cdot$ $\cdot(NH_4)_2O\cdot 6H_2O$. Получены $3Fe_2O_3\cdot 8P_2O_5\cdot 23H_2O$ и $3Fe_2O_3\cdot 8P_2O_5(NH_4)_2O\cdot 20H_2O$. Показано, что $3Fe_2O_3\cdot$ $\cdot 6P_2O_5\cdot 24H_2O$ является изоморфным оксониевым производным $3Fe_2O_3\cdot 6P_2O_5\cdot(NH_4)_2O\cdot 22H_2O$. Определены показатели преломления и уд. веса перечисленных соединений. А. Н.

57774. Соли оксония и процессы образования твердых солевых растворов. Шишкин Н. В., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т. Саратов, 1955, 532—534

Вопрос о неорганич. оксониевых соединениях рассмотрен на основе явлений изоморфизма солей оксония и аммония и способности этих соединений к образованию твердых р-ров. Эти явления использованы для обнаружения ионов оксония в кристаллич. соединениях. На основании полученных результатов сделано заключение, что некоторые соли, эмпирич. ф-лы которых включают воду, представляют собой оксониевые соединения. Изучено равновесие в системе H_2O — SO_3— — Fe_2O_3—$(NH_4)_2O$ при 100°. Установлена генетич. связь между группой безводн. квасцов и рядом сульфатов Fe (3+). Предложена классификация неорганич. соединений и дано определение комплексного соединения. А. Н.

57775. Химия серы. XXXVI. Системы рубидий — сера и цезий — сера. Фехер, Наусед (Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXVI. Über die Systeme Rubidium—Schwefel und Caesium — Schwefel. Feher F., Naused K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **283**, № 1-6, 79—87 (нем.)

Взаимодействием элементов в жидком NH_3 получены безводн. высшие сульфиды Rb и Cs. Rb_2S_2 — светложелтое, весьма гигроскопичное в-во, растворимое в воде; при нагревании без доступа воздуха темнеет, при 380° окрашивается в темнокрасный цвет; т. пл. $\sim$450°; d_{20}=2,79. Rb_2S_3— гигроскопичный микрокристаллич. желто-красный порошок, разлагается на воздухе с выделением H_2S; т. пл. $\sim$210°; растворяется в NH_3; темнокрасный расплав застывает в стекло, при выдерживании при 100° кристаллизуется; d_{20}=2,68. Rb_2S_5 — темнокрасный, хорошо кристаллизуется, в воде дает сравнительно устойчивый р-р; т. пл. 230—231°; d_{20}=2,67. Cs_2S_2— светложелтый, прочно удерживает NH_3, весьма гигроскопичен, при нагревании темнеет; т. пл. $\sim$ 460°, d_{20}=3,83; дает желтый р-р, устойчивый в течение нескольких часов. Cs_2S_3 — оранжево-красный, растворяется в NH_3 и H_2O; водн. р-р неустойчив; т. пл. 210—215°, d_{20}=3,47. Cs_2S_5 хорошо растворяется в NH_3, образует крупные темнокрасные кристаллы, устойчивые по отношению к воде; т. пл. 211°, d_{20}=3,19. Cs_2S_6 — кирпично-красные, мало гигроскопичные кристаллы, неполностью растворяются в воде, т. пл. 187°, d_{20}=3,04. Rb_2S_4, Rb_2S_6 и Cs_2S_4 не могут быть получены в виде индивидуальных соединений. Все полученные полисульфиды Rb и Cs дают характерные порошкограммы; после сплавления и кристаллизации в вакууме порошкограммы не изменяются, что доказывает устойчивость соединений. Вычитание молярного объема дисульфида из молярного объема соответствующего полисульфида и деление на число атомов S в цепи полисульфида (не считая двух конечных) дает объемный инкремент атома S в цепи. Для Rb_2S_3, Rb_2S_5, Cs_2S_3, Cs_2S_5, Cs_2S_6 этот инкремент равен соответственно 11,9; 13,3; 17,7; 15,8; 15,9 *см*³, т. е близок к атомарному объему ромбич. S. Авторы считают, что полученные данные подтверждают строение

сульфидов щел. металлов как солей сульфанов и их цепную структуру. Часть XXV см. РЖХим, 1956, 42903. И. С.

57776. **О сернистой кислоте и ее производных. IV. О гидразинсульфиновых кислотах. Геринг, Каспар** (Zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Derivate. IV. Über Hydrazinsulfinsäuren. Goehring Margot, Kaspar Heinz), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 5-6, 255—259 (нем.)

Для получения гидразинсульфината кальция, $CaO(O_2SN_2H_3)_2$ (**I**) в реакционную колбу, наполненную сухим N_2, вводят 1000 *мл* $CHCl_3$, 29 *г* N_2H_4 и 250 *г* тонкоизмельченной CaO. Охлаждая сосуд ледяной водой, добавляют к смеси по каплям в течение 3 час. р-р 27 *г* $SOCl_2$ в 150 *мл* $CHCl_3$. В результате р-ции образуется твердый продукт зеленого цвета, который многократно промывают $CHCl_3$ и освобождают от непрореагировавшего $SOCl_2$ и $CHCl_3$, выдерживая его при 20° и 0,01 *мм* рт. ст. в течение 10 час. Жидкий NH_3 экстрагирует из продукта р-ции соединение с отношением S : N = 1 : 1. Если экстракцию осуществляют с помощью N_2H_4, то после охлаждения полученного р-ра в течение 2 суток при 0° начинают выпадать желтые кристаллы **I**. Авторы предлагают следующий механизм р-ции образования **I**: $O{=}SCl_2 + N_2H_4 \xrightarrow[+CaO]{-HCl} O{=}SCl{-}NHNH_2 \xrightarrow[-HCl]{+HOH} O{=}S(OH){-}NHNH_2 \xrightarrow{+HCl} [O{=}S(O){-}NHNH_2]_2Ca$. **I** распадается при действии влажного воздуха, воды и к-т с образованием Ca^{2+}, $N_2H_5^+$, H_2SO_3, H_2S и S. В щелочах и NH_4OH **I** образует р-р желтого цвета, полностью разлагающийся в течение 3 час. **I** является сильным восстановителем, дающим все р-ции N_2H_4. После выделения **I** из р-ров в N_2H_4 добавлением спирта или диметилформамида получен $Ca(OH)_2 \cdot 2N_2H_4 \cdot 2H_2O$, также являющийся восстановителем. Попытка получения гидразиндисульфинатов взаимодействием N_2H_4 и SO_2 была неудачна. Сообщение III см. Z anorgan- und allgem. Chem. 1952, 268, 47—56. Н. П.

57777. **О гидролизе хлоридов, бромидов и иодидов трехвалентного фосфора. Тило, Хейнц** (Über die Hydrolyse des Phosphor (III)-chlorides, -bromides und -jodides. Thilo Erich, Heinz Dieter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 5—6, 303—321 (нем.)

Методами хроматографич. и иодометрич. анализа установлено, что гидролиз PCl_3, PBr_3 и PJ_3 в присутствии суспензии $NaHCO_3$ сопровождается образованием Na_2HPO_3 (**I**), Na_2HPO_4 (**II**), соединений с P—P-связями [$Na_3HP_2O_5$ (**III**) и $Na_3HP_2O_6$ (**IV**)] и P—O—P-связями [$Na_2H_2P_2O_5$ (**V**), $Na_3HP_2O_6$ (**VI**) и $Na_2H_2P_2O_7$ (**VII**)], а также PH_3. Кроме того, установлено образование нового соединения (**VIII**), содержащего, по меньшей мере, одну P—O—P- и одну P—P-связи и имеющего вероятное строение OPH(OH)—O—PO(OH)—O—(O)·PH(OH) или OPH(OH)—O—PO(OH)—O—PO(OH)—·PO(OH)$_2$. При гидролизе **VIII** переходит в **IV** и изомерный ему **VI**. Последний можно получить взаимодействием H_3PO_4 и H_3PO_3 в присутствии PCl_3. Эта р-ция позволяет трактовать **VI** как продукт конденсации фосфорной и фосфористой к-т и приписать ему строение OPH(ONa)—O—(NaO)$_2$PO. В соответствии с этим представлением, выход **VI** при гидролизе галогенидов P(3+) возрастает с усилением одновременно протекающего окислительно-восстановительного взаимодействия. Гидролиз PCl_3 приводит к образованию небольших кол-в **II**, **III**, **IV** и **VI**, являющихся продуктами побочной р-ции. Первоначальным продуктом основной р-ции авторы считают **I**, который при дальнейшем добавлении PCl_3 превращается в **V**. С образованием **V**, не окисляющегося иодом в нейтр. р-рах, авторы связывают «окислительный дефицит» (Blaser B., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1935, 68, 1670) при иодометрич. титровании продуктов гидролиза PCl_3. Только после подкисления **V** переходит в 2 молекулы H_3PO_3, окисляющиеся иодом. В продуктах гидролиза PBr_3 и PJ_3 обнаружены большие кол-ва **VI** и соединений с P—P-связями (в том числе и **VIII**). **V** образуется при гидролизе PBr_3 и PJ_3 с малым выходом. Ни один из галогенидов не гидролизуется с образованием α-фосфористой к-ты. Н. П.

57778. **Тройные комплексы в системе ион меди — пиридин — ион иода. Тананайко М. М.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 88—93

Cu^+ и Cu^{2+} образуют комплексы с пиридином (Py) и ионом J^-. Бесцветный комплекс Cu^+ получают действием Py на порошкообразный CuJ. По данным анализа, этот комплекс имеет ф-лу CuPyJ. Комплекс Cu^{2+}, полученный в виде коричневого осадка последовательным добавлением Py и р-ра иодида к соли Cu^{2+}, исследован методом физ.-хим. анализа тройных систем в р-ре (Бабко А. К., Ж. общ. химии, 1948, 18, 1607). Для него установлена ф-ла $CuPyJ_2$. Хим. анализом эти данные подтвердить не удалось вследствие малой устойчивости комплекса в сухом состоянии. Оба комплекса лучше экстрагируются органич. р-рителями ($CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_6), чем обычно применяемый для определения CuPy-роданидный комплекс. Самым лучшим экстрагентом для обоих иодидных комплексов является $CHCl_3$. В присутствии 10-кратного избытка комплексообразователей за 2 экстракции $CHCl_3$ иодидные комплексы извлекаются на ~93%, роданидный — только на 10%. Однако, по мнению автора, для определения малых кол-в Cu следует предпочесть Py-роданидную р-цию ввиду ее несколько большей чувствительности. Для отделения Cu экстрагированием удобнее Py-иодидная р-ция. Максимум поглощения Py-иодидного комплекса Cu^{2+} в хлороформных р-рах лежит при 430 *мμ*. Н. П.

57779. **Образование комплексов цинка с дитиовинной кислотой. Огрен, Шварценбах** (Die Komplexbildung des Zinks mit Dithioweinsäure. Agren Allan, Schwarzenbach G.), Helv. chim acta, 1955, **38**, № 7, 1920—1930 (нем.; рез. англ.)

Дитиовинная к-та, HOOC — C (SH)—C (SH)—COOH или H_4D, образует с Zn (2+) растворимые в воде комплексы ZnD^{2-}, $ZnHD^-$, $Zn\,H_2D$, $ZnD(OH)^{3-}$, Zn_2D, ZnD_2^{6-} и $ZnD_2(OH)^{7-}$, для которых (кроме последнего) предложены структурные ф-лы. Обсуждена связь устойчивости комплексов с их строением. Так, особо высокая прочность ZnD^{2-} объяснена образованием внутрикомплексного соединения со связью Zn с двумя атомами S меркаптановых групп. В ZnD_2^{6-} предположены тетраэдрич. связи Zn—S; в $ZnD(OH)^{3-}$ для Zn принято координационное число 3; в прочих комплексах оно равно 2. При 20° в 0,1 *M* KCl pK ступенчатых констант диссоциации H_4D, являющейся, по мнению авторов, рацематом, а не мезоформой, равны 2,40; 3,46; 9,44 и 11,82; протоны SH-групп отщепляются в последнюю очередь. Для ступенчатых констант образования комплексов в тех же условиях потенциометрически найдены значения (нижний индекс указывает образовавшуюся группировку, верхний — одну из исходных частиц; напр., $K^{D}_{ZnD_2} = [ZnD_2]/[D]\,[ZnD]$): $\lg K^{Zn}_{ZnD} = 15{,}82$; $\lg K^{H}_{ZnHD} = 5{,}6$; $\lg K^{Zn}_{ZnHD} = 9{,}6$; $\lg K^{H}_{ZnH_2D} = 2{,}7$; $\lg K^{Zn}_{ZnH_2D} = 2{,}8$; $\lg K^{H}_{ZnD} = \lg\{[ZnD]/[H][ZnDOH]\} = 12{,}28$; $\lg K^{Zn}_{Zn_2D} = 3{,}85$; $\lg K^{D}_{ZnD_2} = 3{,}57$; $\lg K^{H}_{ZnD_2} = 9{,}7$. И. Р.

57780. **Образование комплексных соединений хлористого кадмия с хлористым аммонием. Каймал, Бхаттачария** (Formation of complex compounds between cadmium chloride and ammonium chloride.

Kaimal K. G., Bhattacharya A. K.), Current Sci., 1955, **24**, № 12, 414—415 (англ.)

Кривые зависимости электропроводности, вязкости и т-ры замерзания р-ров $CdCl_2+NH_4Cl$ от их состава указывают на образование соединений $CdCl_2 \cdot 4NH_4Cl$, $CdCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, $2CdCl_2\ 3NH_4Cl$, $CdCl_2 \cdot NH_4Cl$, $3CdCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ и $2CdCl_2 \cdot NH_4Cl$. И. С.

57781. Полярографическое исследование хлористых, бромистых и роданистых комплексов кадмия в абсолютном этиловом спирте. Турьян Я. И., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 71—76

Полярографически исследованы р-ры $Cd(NO_3)_2$ и NH_4Cl, $CaCl_2$, NH_4Br или NH_4CNS в абс. C_2H_5OH; электровосстановление Cd^{2+} в этих р-рах обратимо. Установлено образование $CdCl^-_3$, $CdBr^-_3$ и $Cd(CNS)_2$ с константами нестойкости соответственно $3{,}89 \cdot 10^{-13}$, $1{,}86 \cdot 10^{-13}$ и $0{,}97 \cdot 10^{-8}$. Константы нестойкости значительно меньше известных для тех же комплексов в водн. р-рах (для хлоро-и бромокомплексов $\sim$ в 10^9 раз.) И. Р.

57782. О комплексах низших степеней окисления ванадия. *Трис*-α,α'-дипиридилванадий и *трис*-дипиридилванададнодид. Херцог (Über Komplexe niederer Wertigkeitsstufen des Vanadins: Tris-α,α'-Dipyridyl-Vanadin (0) und Tris-α,α'-Dipyridyl-Vanadin (I)-Jodid. Herzog S.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 2, 35 (нем.)

Эффективный магнитный момент μ комплекса $[V(Dipy)_3]^0$ (I) (РЖХим, 1956, 42913) равен $1{,}90+0{,}15\ \mu_B$, что указывает на гибридизацию d^2sp^3. I растворим в C_6H_6, C_5H_5N, $C_6H_5NH_2$ и тетрагидрофуране, но не растворим в воде, водн. спирте или метаноле; р-р I в C_5H_5N не проводит тока. Кристаллы I окрашены в фиолетовый цвет; они мгновенно окисляются на воздухе до $[V(Dipy)_3]^{2+}$ (II). Р-р I в C_5H_5N окрашен в сине-стальной цвет; окислением его теоретич. кол-вом р-ра иода в C_5H_5N без доступа воздуха получен красно-фиолетовый р-р $[V(Dipy)_3]^+$ (III). В метанольном р-ре наблюдается быстро устанавливающееся равновесие $2\ III \rightleftarrows I+II$; введение C_6H_6, эфира или петр. эфира приближает окраску р-ра к I, введение воды — к II; прибавление CH_3OH или C_5H_5N способствует растворению выпавших осадков и восстановлению первоначального цвета р-ра. И. Р.

57783. Реакции двуядерных комплексов платины (2+), содержащих галогенные мостики, с моноаминами. Чатт, Венанци (The reaction of binuclear halogen-bridged complexes of platinum (II) with monoamines. Chatt J., Venanzi L. M.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3858—3864 (англ.)

Двуядерные комплексы Pt(2+), содержащие галогенные мостики, $A_2Pt_2X_4$ (РЖХим, 1956, 22216), где А—C_2H_4, амины, PR_3, $P(OR)_3$, AsR_3, SbR_3, R_2S, R_2Se и R_2Te (R — алкил), а X — галоген, взятые в виде р-ра или взвеси в ацетоне, реагируют с аминами (am) по ур-нию: $A_2PtX_4(I)+2am \rightleftarrows 2[A(am)PtX_2]$ (II). Обычно равновесие этой р-ции смещено вправо, но при применении амина, обладающего слабыми основными свойствами, или при наличии стерич. препятствий оно смещается влево. При переходе от X — Cl или Br к X—J равновесие также смещается влево, и выделение II становится затруднительным. За исключением случаев, когда А является амином, р-ция протекает быстро и образуется *транс*-форма II. При А — амин (am') р-ция протекает медленно и образуется смесь *цис*-и *транс*-форм [(am)-(am') $PtCl_2$]; только в случае наличия стерич. препятствий образуется *транс*-форма. Действие C_2H_4 на $[(am)_2Pt_2Cl_4]$ приводит к образованию *цис*-II (А —C_2H_4), действий am на $[(C_2H_4)_2Pt_2Cl_4]$—к образованию *транс*-II. Синтезированы следующие комплексы *транс*-II (выделены общие для данной группы соединений молекулы или ионы; в скобках т-ры плавления): **am —n-толуидин; X—Cl**; A—$P(C_2H_5)_3$ (137,5—138,5), $P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ (58,5—59,9), $P(OC_2H_5)_3$ (92—93), S $(CH_2CH_2CH_3)_2$ (115—116,5), $S(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ (85,5—87); **X—Br, A—S** $(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ (98—98,5); **am — пиперидин**; X—Cl; A—4-*н*-пентилпиридин (129,5—131), $P(OCH_3)_3$ (98—99), As $(CH_2CH_2CH_3)_3$ (96,5—98), $Sb(C_2H_5)_3$ (76—77), $S(C_2H_5)_2$ 71—72,5, $Se(C_2H_5)_2$ (65—66,5), $Te(C_2H_5)_2$ (60,5—61,5); **A—$P(CH_2CH_2CH_3)_3$**, X—Cl (125,5—127), Br (141—142), J(128,5—129,5); A—$P(CH_2CH_2CH_3)_3$; X—Cl; am—NH_3 (99—99,5), CH_3NH_2 (58,5—59), $C_6H_5CH_2NH_2$ (71—72), $(C_2H_5)_2NH$ (96—96,5), $C_6H_5NH_2$ (120—120,5), *n* $ClC_6H_4NH_2$ (144—145), *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$ (115—116,5), *n*-$C_6H_5C_6H_4NH_2$ (129—130), *n*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ 118—119, 2,6-диметиланилин (126—126,5), $C_6H_5(CH_3)NH$ (88,5—89,5); **X—J**, am — NH_3 (62,5—63,5); **X—Cl**; A—4-*н*-пентилпиридин, am— 2,6-дибромо-4-*н*-додециланилин (105—106); A — 4-*н*-нонилпиридин, am — 2,6-диметиланилин (131—132,5); A—P $(C_2H_5)_3$, am—$C_2H_5NH_2$ (63—64); A—$P(CH_2CH_2CH_3)_3$, am—*o*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (83—84,5); A—S $(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$, am — 2,6-диметиланилин (120,5—121,5); A—$As(CH_2CH_2CH_3)_3$, am — NH_3 (91—92). Комплексы окрашены в разные оттенки желтого цвета, хорошо кристаллизуются, легко растворяются в органич. р-рителях, за исключением петр. эфира с т. кип. 60—80°. Растворимость растет при переходе от фосфинов к стибинам, от сульфидов к теллуридам и от хлоро- к иодокомплексам. При равном числе атомов C комплексы, содержащие P, As или Sb, лучше растворимы и лучше кристаллизуются, чем комплексы, содержащие S, Se или Te. Комплексы *транс*-[A(am)-$PtCl_2$] весьма устойчивы при А—PR_3 или $P(OR)_3$; наименее устойчивы комплексы с А — олефин или SbR_3 — они медленно разлагаются в р-ре, выделяя А. При А—R_2Te или R_2Se есть тенденция к диспропорционированию: 2 *транс*-$[A(am)PtCl_2] \rightarrow [A_2PtCl_2]+[(am)_2-PtCl_2]$; напр., р-ция протекает для А — R_2Te и am *n*-толуидин, но комплекс с am — пиперидин достаточно устойчив. В противоположность этому комплексы с А—олефин или SbR_3 более устойчивы при am — *n*-толуидин, чем при am — пиперидин. И. Р.

57784. Реакции гексанитрородиата и гексанитроиридиата калия с дифторидом калия. Пикок (The reactions of potassium hexanitrorhodate (III) and hexanitroiridate (III) with potassium hydrogen difluoride. Peacock R. D.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3291—3292 (англ.)

$K_3Rh\ (NO_2)_6$ (I) и $K_3\ Ir\ (NO_2)_6$ (II) медленно растворяются в 40%-ной HF, но окислы азота не удаляются полностью даже при выпаривании досуха. Прежние указания (Meyer, Kienitz, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1939, 242, 281) о получении этим способом K_3RhF_6 (III) не подтверждены. Сплавлением I с большим избытком KHF_2 при 300° и выщелачиванием сплава холодной водой выделена куб. фаза $K_3RhF_6 \cdot KHF_2$; при сплавлении I и KHF_2 при 500° до прекращения выделения HF получен III. При сплавлении III с влажным KHF_2 образуется в-во, приближающееся по составу к K_2RhF_5. III не растворим в холодной воде, медленно гидролизуется горячей водой, быстро разлагается влажным воздухом при 300°. Разб. HCl и H_2SO_4 растворяют III с разложением. Испарение р-ра III в 40%-ной HF при комнатной т-ре приводит к выделению красных пластинок $RhF_3 \cdot 9H_2O$, превращающихся при 80° в оранжево-красный порошок $Rh(OH)_2F$, образующийся и при кипячении или разбавлении р-ра III в HF. Конц. HF превращает $Rh(OH)_2F$ в $RhF_3 \cdot 9H_2O$, а горячая вода — в $Rh(OH)_3$. Сплавлением II с KHF_2 получен K_2IrF_6. И. Р.

57785. Применение четыреххлористого углерода для хлорирования некоторых металлов платиновой группы. Делепин (Emploi du tétrachlorure de carbone pour la chloruration de quelques métaux de la famille

du platine. Delépine Marcel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 282—283 (франц.)

Хлорокомплексы Ir, Rh, Pt и Ru получают действием паров CCl_4 на смесь тонкоизмельченного металла с двухкратным кол-вом хлорида щел. металла при 550—600°. При этом Ir в присутствии NaCl переходит с выходом до 93% в смесь Na_2IrCl_4 с Na_2IrCl_6. При нагревании смеси Rh с NaCl в токе CCl_4 с хорошим выходом образуется Na_3RhCl_6. Pt в присутствии KCl переходит в K_2PtCl_6, образуя лишь следы K_2PtCl_4. Хлорирование Ru в смеси с NaCl идет с почти колич. выходом; действием KCl на р-р полученного продукта и последующей кристаллизацией выделяют $K_2RuOH_2Cl_5$. Хлорированием Rh, Ir и Pt без добавок хлоридов щел. металлов получают соединения, примерно отвечающие составам $RhCl_3$, $IrCl_2$ и $PtCl_2$. Н. П.

57786. **Образование аммиакатов металлов в растворе. IX. Теплоты и энтропии последовательных ступеней образования комплексов двухвалентных никеля и меди с этилендиамином и триметилендиамином. Поульсен, Бьеррум** (Metal ammine formation in solution. IX. Heats and entropies of successive steps in the formation of nickel (II) and copper (II) ethylenediamine and trimethylenediamine complexes. Poulsen Ingeborg, Bjerrum Jannik), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 9, 1407—1420 (англ.)

Калориметрически определены теплоты присоединения одной ($-\Delta H_1$), двух ($-\Delta H_{1-2}$) и трех ($-\Delta H_{1-3}$) молекул E_n или триметилендиамина (Tn) к ионам Ni^{2+} и Cu^{2+}. Величины $-\Delta H_1$, $-\Delta H_{1-2}$ и $-\Delta H_{1-3}$ для образования $NiEn^{2+}$, $NiEn_2^{2+}$ и $NiEn_3^{2+}$ равны соответственно 9,01; 18,19 и 27,19 *ккал*; для образования $NiTn^{2+}$, $NiTn_2^{2+}$ $NiTn_3^{2+}$ и они равны 7,77; 15,00 и 21,34 *ккал*; для образования $CuEn^{2+}$ и $CuEn_2^{2+}$ $-\Delta H_1$ и $-\Delta H_{1-2}$ равны 13,03 и 25,42 *ккал*; для образования $CuTn_2^{2+}$ $-\Delta H_{1-2} = 22,76$ *ккал*. Из потенциометрич. измерений при 25° и ионной силе 1,0 вычислены значения последовательных констант образования; $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ для систем Ni^{2+}+En равны 7,51; 6,35 и 4,42; для Ni^{2+}+Tn 6,39; 4,39 и 1,23; $\lg K_1$ и $\lg K_2$ для Cu^{2+}+Tn равны 9,98 и 7,19. Сопоставлены значения ΔH, ΔG и ΔS комплексов Ni^{2+} и Cu^{2+} с En, Tn и NH_3. Теплоты образования последовательных ступеней почти постоянны, что авторы считают нормальным для комплексов с незаряженными аддендами при отсутствии влияния стерич. напряжений и изменений конфигурации комплексов и общего спинового квантового числа; изменение последовательных констант диссоциации в этих случаях в основном определяется энтропийным членом. Эффект образования внутрикомплексных циклов является кажущимся и почти исчезает при исправлении вычисленных величин ΔG и ΔS введением в константы равновесия молярных дробей вместо молярных конц-ий. И. Р.

57787. **Внутрикомплексные соединения металлов с сульфосалициловым альдегидом, содержащие полициклические кольца. Мукхерджи, Рай** (Metal chelate complexes of sulfosalicylaldehyde with polycyclic rings. Mukherjee Ajit Kumar, Rây Priyadaranjan Rây), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 10, 633—643 (англ.)

Действием шиффовых оснований салицилальдегид-5-сульфоновой к-ты (I) с *n*-сульфаниламидом (II), анилином (III) и этилендиамином (IV) на ацетаты металлов в спирт. р-ре получены комплексы ряда металлов. Шиффово основание, соответствующее I и II (H_2X, где $X=C_{13}H_{10}O_6N_2S_2$). Комплексы его (ф-ла *A*, $R=SO_2NH_2$): $CuX_2Na_2 \cdot 7H_2O$, эффективный магнитный момент $\mu=1,82$ μ_B; $CuX_2Ba \cdot 5H_2O$; $CuX_2Ca \cdot 4H_2O$; $CuX_2Sr \cdot 3,5H_2O$; $CuX_2Zn \cdot 2H_2O$; $CuX_2Cd \cdot 5H_2O$; $CuX_2Pb \cdot 5H_2O$; $CuX_2Pb \cdot 4H_2O$; $CuX_2Cu \cdot 5H_2O$; $CuX_2Ag \cdot 0,5H_2O$; $NiX_2Na_2 \cdot 4H_2O$, $\mu=2,80$; $NiX_2Ag_2 \cdot 3H_2O$; $CoX_2Na_2 \cdot$

O_3S—C_6H_3—O→M←O—C_6H_3—SO_3H; CH=(*n*-RH_4C)N→M←N(C_6H_4R-*n*)=CH; *A*; 2

HO_3S—C_6H_3—O→M←O—C_6H_3—SO_3H; CH=N—CH_2CH_2—N=CH

$\cdot 3,5H_2O$, $\mu=4,38$; $CoX_2Ag_2 \cdot 2H_2O$; $MnX_2H_2 \cdot 3H_2O$, $\mu=5,52$; $UO_2X_2H_2 \cdot H_2O$, диамагнитен; $FeClX_2H_2 \cdot 2H_2O$, $\mu=5,822$. Шиффово основание, соответствующее I и III (H_2Y, где $Y=C_{13}H_9O_4NS$). Комплексы его (ф-ла *A*, R=H): $CuY_2H_2 \cdot 4H_2O$, $\mu=1,9$; $CuY_2Na_2 \cdot 2H_2O$; $NiY_2Na_2 \cdot 4H_2O$, $\mu=3,19$; $CoY_2H_2 \cdot 2H_2O$, $\mu=3,72$; $MnY_2H_2 \cdot 2H_2O$, $\mu=5,03$; $UO_2Y_2H_2 \cdot 1,5H_2O$, диамагнитен; $FeClY_2H_2 \cdot 2H_2O$, $\mu=5,78$. Шиффово основание, соответствующее I и IV (H_4Z_2, где $Z=C_8H_6O_4NS$). Комплексы его (ф-ла *Б*): $NiZ_2Na_2 \cdot 2H_2O$, $\mu=2,99$; $NiZ_2Ba \cdot 3H_2O$; $NiZ_2Ag_2 \cdot 1,5H_2O$; $CoZ_2H_2 \cdot 4H_2O$, $\mu=1,55$; $CoZ_2Na_2 \cdot 5H_2O$; $MnZ_2Na_2 \cdot H_2O$, $\mu=4,74$; $FeClZ_2H_2 \cdot H_2O$, $\mu=5,41$; $UO_2Z_2H_2 \cdot H_2O$, диамагнитен. Судя по величинам μ, авторы заключают, что все комплексы Cu и комплекс $CoZ_2H_2 \cdot 4H_2O$ имеют плоскую квадратную конфигурацию со связями dsp^2; магнитные моменты других комплексов Co, комплексов Ni, Mn и Fe^{3+} соответствуют моментам свободных ионов. И. Р.

57788. **Внутрикомплексные соли металлов с салицилальдиминовыми кислотами, образующими полициклические кольца. Часть II. Мукхерджи, Рай** (Inner-metallic complex salts of salicylaldimino acids with polycyclic rings. Part II. Mukherjee Ajit Kumar, Rây Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 8, 505—509 (англ.)

Комплекс UO_2^{2+} с салициловым альдегидом (I), $UO_2(C_7H_5O_2)_2$ (II) получен нагреванием смеси UO_2Cl_2+ +2 I в спирт. р-ре в присутствии KOH и охлаждением фильтрата; блестящие красные кристаллы II хорошо растворимы в спирте, мало растворимы в воде, диоксане и C_6H_6. Действием аминокислот на II или р-цией I, аминокислот и UO_2Cl_2 или $UO_2(CH_3COO)_2$ в водно-спирт. р-рах получены салицилальдиминовые комплексы UO_2^{2+}. Красные комплексы гликоколя или аланина $UO_2 \cdot (C_9H_7O_4N) \cdot H_2O$ и $UO_2(C_{10}H_{11}O_4N)$ (ф-ла *A*, R—H, CH_3) мало растворимы в воде и диоксане, хорошо — в спирте и пиридине. Красный комплекс антраниловой к-ты $UO_2(C_{14}H_{10}O_3N_2) \cdot H_2O$ (III) и оранжевый комплекс сульфанилата натрия $UO_2(C_{13}H_9O_4NSNa)_2$(IV) (ф-ла *Б*, R—COOH, SO_3Na) хорошо растворимы в воде и пиридине; III растворим в спирте, плохо — в ацетоне и толуоле; IV плохо растворим в спирте, диоксане и C_6H_6. Все комплексы UO_2 диамагнитны. Комплексы ванадила и салицилальдиминов гликоколя, аланина и антраниловой к-ты $VO(C_9H_7O_4N) \cdot H_2O$, $VO(C_{10}H_{11}O_4N) \cdot 0,5H_2O$ и $VO(C_{14}H_{11}O_4N) \cdot 0,5H_2O$ мало растворимы в воде, растворимы в спирте и пиридине. Их эффективные магнитные моменты (1,78, 1,79 и 1,81 μ_B) соответствуют одному неспаренному электрону. Для них приняты октаэдрические d^2sp^3 - связи и строение, аналогичное ф-ле *A*; принято, что кислород ванадила занимает

C_6H_4 — O — UO_2 — OH_2; CH =(RHC)N — O —C = O *A*;

C_6H_4 — O — UO_2 — O — C_6H_4; CH =(RH_4C_6)N N(C_6H_4R) = CH *Б*

И. Р.

2 координационных места. Часть I см. J. Indian Chem. Soc., 1950, 27, 707.

57789. **Внутрикомплексные соли металлов с оксиальдиминогидроксамовыми кислотами, образующими**

полициклические кольца. Часть I. Мукхерджи, Рай (Inner-metallic complex salts of hydroxyaldiminohydroxamic acids with polycyclic rings. Part I. Mukherjee Ajit Kumar, Ray Priyadaranjan), J., Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 567—571 (англ.)

Конденсацией глицингидроксамовой к-ты с ароматич. *o*-оксиальдегидами получены шиффовы основания HOR-CH=$NCH_2C(OH)$=NOH, где R—C_6H_4, $C_6H_3(OH)$ или $C_{10}H_6$, являющиеся тридентатными аддендами, образующими комплексы строения *A*(M—Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+}). Общий метод получения комплексов заключается в нагревании водно-спирт. р-ров эквимолярных кол-в шиффова основания и ацетата металла и испарении отфильтрованного р-ра. Комплексы не растворимы или мало растворимы в воде, растворимы в спирте, ацетоне, пиридине, диоксане и в разб. щелочах, разрушаются нагреванием с разб. неорганич. к-тами. Все комплексы Cu^{2+} имеют магнитные моменты μ=1,72—1,82 μ_B, т. е. являются квадратными комплексами с *dsp*²-связями. Комплексы Ni^{2+}(μ=2,82—2,88 μ_B) содержат 2 неспаренных электрона, как и ион Ni^{2+}. Тип связи в комплексах Co (2+) зависит от природы R. При R—C_6H_4 μ=4,15 μ_B, т. е. совпадает с обычным для иона Co^{2+}. При R—C_6H_3OH и $C_{10}H_6$ μ=2,58 и 1,57 μ_B, что указывает на образование квадратных комплексов с *dsp*²-связями при неполном подавлении орбитальной составляющей в первом из них. Единственный полученный комплекс уранила (R—$C_{10}H_6$) диамагнитен, что характерно для U(6+).

```
R—O—M(←OH₂)—N→O
|      ↓         ||
CH ═ N — CH₂ — C — OH        A
```

И. Р.

57790. Стереохимия комплексных неорганических соединений. XVIII. Новый метод получения оптически активных форм неорганических комплексов. Дас-Сарма, Бейлар (The stereochemistry of complex inorganic compounds. XVIII. A new method for the preparation of inorganic complexes in their optically active forms. Das Sarma Basudeb, Bailar John C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5480—5482 (англ.)

При обработке соединений типа *цис*-[$CoACl_2$]Cl, где A — молекула тетрадентатного или 2 молекулы бидентатного амина, *d*-антимонилтартратом Ag протекает индуцированный асимметрич. синтез L=[CoA (*d*-SbOTart)$_2$](*d*-SbOTart); возможны последующие замещения *d*=SbO Tart на Cl, OH или 0,5CO_3. Комплекс триэтилентриамина *цис*-[Co(Trien)Cl_2]Cl (**I**) в метанольном р-ре обратимо изомеризуется в *транс*-форму, равновесное содержание которой равно 40%. Получены розово-красный порошок L-[Co(Trien) (*d*-SbO Tart)$_2$]-(*d*-SbOTart), $[\alpha]^{25}D$+120—125°; темнокрасный [Co(Trien)CO_3]$_2CO_3$, $[\alpha]^{25}D$—135°; фиолет. **I**, $[\alpha]^{25}D$—100° оптически неактивный **I** не может быть разделен на антиподы классич. методами. L=[Co(En)$_2Cl_2$]Cl·H_2O получен разделенным на антиподы на 20—25%. Попытки синтеза активного [Co(Pn)$_2Cl_2$]$^+$, где Pn — пропилендиамин, не дали ясного результата в связи с возможностью присутствия *d*- и l-Pn в комплексе. Ассиметрич. синтез [Co(En)$_2NH_3Cl$]Cl_2 невозможен вследствие наличия только одной замещаемой группы. И. Р.

57791. Совещание по применению метода меченых атомов в химии комплексных соединений. Шека З. А., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 345—348

57792. Равновесие в системах с образованием многоядерных комплексов. III. Вывод обобщенной формулы Бодлендера и общий метод вычисления констант равновесия. Хедстрём (Equilibria in systems with polynuclear complex formation. III. Derivation of a generalized Bodländer formula and a general method of calculating equilibrium constants. Hedström Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 4, 613—621 (англ.)

В предыдущих работах (части I и II, РЖХим, 1955, 13801, 13802) рассмотрены многоядерные комплексы типа «ядро и звенья», здесь рассматриваются всевозможные типы многоядерных комплексов. Если в системе образуются комплексы типа A_pB_q, то можно найти равновесную конц-ию компонента A по равновесной конц-ии компонента B и наоборот. С этой целью используется ур-ние $(\partial \ln\beta/\partial z)_u=(\partial \ln\alpha/\partial u)_z$, где $\alpha=x/z$, $\beta=y/u$, *x* и *y* — равновесные конц-ии компонентов A и B, а *z* и *u* — их начальные конц-ии. После интегрирования этого ур-ния получается $\lg\alpha=[\int_0^z (\partial \lg\beta/\partial z)_u du]_z$ и аналогично для $\lg\beta$. Для одноядерных комплексов выведенное ур-ние превращается в ур-ние Бодлендера. Константы равновесия процессов образования комплексов вычисляются по значениям *x*, *y*, *z* и *u* путем построения зависимости $F=(z-y)/xy$ от *y* при различных постоянных значениях *x*. Состав многоядерных комплексов находят аналогичным способом. К. Я.

57793. Гидротермальный синтез фельдшпатидов группы нефелина и содалита. Вьяр, Кристоф-Мишель-Леви (Reproduction hydrothermale des feldspathoides du groupe de la néphéline et de la sodalite. Wyart J., Christophe-Michel-Lévy M., m-me), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 10—12, 577—584 (франц.)

Установлено, что при 400—600° под давлением и в присутствии воды и NaOH и KOH нефелин кристаллизуется с трудом, при этом образуются кальсилит, гидроканкринит и гидросодалит. В присутствии Na_2CO_3 или K_2CO_3 нефелин образуется легко с составом, близким к $Na_{0,75}K_{0,25}AlSiO_4$. Т. Ш.

57794. Об образовании соединений в органических растворителях. Часть I. Реакции между иодидом серебра и иодидами ртути, кадмия и цинка. Прасад, Шарма (On the formation of compounds in organic solvents. Part I. Reactions between silver iodide and iodides of mercury, cadmium and zinc. Prasad Sarju, Sharma Prabhoo Dayal), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 705—707 (англ.)

AgJ и HgJ_2 в воде, этиловом спирте, ацетоне, эфире, бензоле, толуоле и ксилоле образуют аморфный желтый порошок Ag_2HgJ_4 (**I**), не растворимый в воде, щелочах и к-тах, растворимый лишь в кипящей царской водке. При нагревании **I** приобретает красную окраску вследствие диморфизма, затем разлагается, не плавясь. Образование **I** в воде и органич. р-рителях, в которых AgJ и HgJ_2 нерастворимы, происходит, по мнению авторов, вследствие диффузии ионов Ag^+ и Hg^{2+}. AgJ не реагирует с CdJ_2 и ZnJ_2 в указанных выше р-рителях. При р-ции AgJ и HgJ_2 в пиридине (Py) образуется соломенно-желтое кристаллич. прозрачное соединение 10AgJ·HgJ_2·13Py. При нагревании оно теряет Py и становится оранжевым. AgJ и CdJ_2 в Py дают более устойчивое соединение CdJ_2·AgJ·6PyИодид Zn и в Py не реагирует с AgJ. И. С.

57795. Изучение термического разложения некоторых солей алюминия. Имелик, Матьё, Претр (Étude de la décomposition thermique de quelques sels d'aluminium. Imelik Boris, Mathieu Michel Vital, Prettre Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 773—776 (франц.)

Продукт разложения (ПР) $Al_2(SO_4)_3$ (**I**) имеет очень малую уд. поверхность (*S*), почти не изменяющуюся с т-рой прокаливания. ПР **I** при 400—600° имеет *S* ~25 *м²/г*. Выше 600° безводн. **I** разлагается с образованием кристаллич. η-Al_2O_3. ПР **I**, полученный при 700°, имеет *S*=20 *м²/г*. $AlCl_3$ уже при 400° дает ПР с *S*=80 *м²/г*. С повышением т-ры прокаливания до 600°

величина S достигает 160 $м^2/г$ и не изменяется при возрастании т-ры до 700°. При быстром нагревании $Al(NO_3)_3$ (**II**) до 400° образуется ПР с $S=100$ $м^2/г$. С повышением т-ры до 700° S возрастает до 170 $м^2/г$. В противоположность исследованным ранее случаям (РЖХим, 1955, 39773), при медленном нагревании **II** получаются ПР с меньшей поверхностью. Al_2O_3, образующаяся при нагревании $AlCl_3$ до 500°, имеет мало упорядоченную структуру. При 550° этот «аморфный» препарат образует смесь η- и χ-Al_2O_3. «Аморфная» Al_2O_3 образуется также при разложении **II** и геля Al_2O_3; ее термич. устойчивость зависит от способа получения. Н. П.

57796. Предварительные исследования по разложению сульфидов кислыми хлоридными растворами. Тарабаев С. И., Милютина Н. А., Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии, 1956, № 6, 76—88 (рез. казах.)

Исследовалось разложение сульфидов Pb, Zn, Cu, Fe и некоторых минералов кислыми р-рами, содержавшими ионы Cl^-, при нагревании. Установлено, что р-ры, содержащие NaCl и H_2SO_4, с различной скоростью разлагают исследованные сульфиды и минералы. Наиболее легко разлагаются ZnS и PbS. Разложению сульфидов способствует повышение т-ры и конц-ий H^+ и Cl^-. Б. У.

57797. Устойчивость водных растворов хлорамина. Аудрит, Роу (The stability of aqueous chloramine solutions. Audrieth L. F., Rowe R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4726—4728 (англ.)

Изучено влияние конц-ий NH_3 и OH^- на выход NH_2Cl по р-ции $NH_3+NaOCl \rightarrow NH_2Cl+NaOH$ и на устойчивость получаемых р-ров NH_2Cl. При увеличении отношения $NH_3 : NaOCl$ от 1 : 1 до 3 : 1 кол-во образующегося NH_2Cl растет, но разложение его ускоряется. Избыток OH^- уменьшает как выход, так и устойчивость NH_2Cl. Р-ции NH_2Cl в щел. р-рах могут быть разбиты на три группы. 1. Р-ции, в которых NH_2Cl не разлагается, а действует как иминирующий агент, образуя гидразин, N-замещенные гидразины, гидроксиламин и O-замещенные гидроксиламины: $NH_2Cl+NH_3+OH^- \rightarrow N_2H_4+Cl^-+H_2O$; $NH_2Cl+RNH_2+OH^- \rightarrow RN_2H_3+Cl^-+H_2O$; $NH_2Cl+(H_2O)+OH^- \rightarrow NH_2OH+Cl^-+(H_2O)$; $NH_2Cl+ROH+OR^- \rightarrow RONH_2+Cl^-+H_2O$. 2. Р-ции гидролиза: $2NH_2Cl+3KOH \rightarrow 3NH_3+2KCl+KClO_3$. 3. Процессы самоокисления-восстановления, в которых NH_2Cl реагирует как имидное соединение $NH \cdot HCl$: $3NH_2Cl+2NH_3 \rightarrow 3NH_4Cl+N_2$; $3NH_2Cl+3NaOH \rightarrow 3NaCl+N_2+NH_3+3H_2O$ Гидроксиламин и N_2H_4 также могут реагировать в таутомерных имидных формах $NH \cdot H_2O$, $NH \cdot NH_3$. И. С.

57798 К. Химия элементов. А. Выпуск 1. Подгруппа Ia: Li, Na, K, Rb, Cs. Выпуск 2. Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Выпуск 3. Sc, Y, лантаниды, актиниды. Кретьен (Chimie des éléments A... [Certificat de chimie générale]. Fasc. 1. Sous-groupe Ia: lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium. Fasc. 2. Glucinum, magnésium., calcium, strontium, baryum, radium. Fasc. 3. Scandium, yttrium, lanthanides. actinides. Chrétien André. Paris, C. Hermant, 1955, ill. 3 fasc), (франц.)

57799 К. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Кешан А. Д. Рига, АН ЛатвССР, 1955, 180 стр., илл., 9 р.

57800 К. Гафний. Сб. переводов [статей из ин. период. лит.]. Ред. Л. Н. Комиссарова, М., Изд-во ин. лит., 1955, 155 стр., илл., 9 р. 10 к.

57801 К. Структурная химия неорганических соединений. 3. Кирияма (構造無機化學.第3. 桐山良一 共立全書. 共立出版. 267 頁,400圓), Кёрицу-сюппан, 1954, 267 стр., 400 иен (япон.)

57802 К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. (Оптич. метод). Бабко А. К. Киев, АН УССР, 1955, 328 стр., 15 р. 80 к.

57803 К. Курс неорганической химии. Том I. Введение и главные группы периодической таблицы. Реми. Перев. с нем. (Treatise on inorganic chemistry; Vol. I: Introduction and main groups of the periodic table. Remy Heinrich. Transl. from the Germ. Amsterdam, Elsevier; London, Cleaver-Hume, 1956, XXI, 866 p., ill., L 5 sh.), (англ.)

57804 Д. Методы концентрирования микрограммовых количеств редкоземельных элементов в торин. Ферширг (Concentration methods for microgram quantities of rare earths in thorium. Firsching Ferdinand Henry. Doct. Diss., Syracuse Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 698—699 (англ.)

57805 Д. Образование и диссоциация $GeCl_3$ и $GeCl_2$. Моултон (The formation and dissociation of trichlorogermane and germanous chloride. Moulton Charles Wesley.— Doct. diss. Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 694 (англ.)

57806 Д. О галогенотитанатах. Хеги (Contribution à l'étude des halogénotitanates. Haegi Willy. These. Ing.-doct., Strasbourg, 1954, Bibliogr., France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 163 (франц.)

57807 Д. Комплексообразование N-замещенных производных иминодиуксусной кислоты. Шнейдер (Die Komplexbildung N-substituierter Iminodiessigsäurederivate. Schneider Walter. Diss. phil. Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1956, **B56**, № 1, 42 (нем.)

57808 Д. Исследование процессов окисления. Хесс (Untersuchungen über Oxydationsvorgänge. Hess Walter Ismar. Diss. phil. Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1956, **B56**, № 1, 40 (нем.)

См. также: Элементы и простые в-ва 57421, 57423, 57541, 57649. Строение и св-ва молекул и кристаллов 57208, 57251, 57303, 57326, 57328, 57329, 57331, 57339—57341, 57427. Кинетика и механизмы неорг. реакций 57511, 57515, 57537, 57539, 57560, 57561. Комплексные соед. 57196, 57254, 57283, 57497, 57627—57629, 57671—57673, 57681, 58367. Др. вопр. 57143, 57282, 57702, 57931.

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

57809. Содержание урана и тория в метеоритах. Куратоло, Палумбо, Санаджело (Contenuto di uranio e torio nelle meteoriti. Curatolo M., Palumbo D., Santangelo M.), Ann. geofis., 1955, **8**, № 4, 371—378 (итал.; рез. англ.)

Отношение содержания Th и U C_{Th}/C_U в каменном метеорите определено методом ядерных эмульсий. Между значениями, полученными этим методом, и другими методами расхождения не обнаружено. Установлено, что C_{Th}/C_U в метеоритах приблизительно такое же, как и в земной коре. В. Ш.

57810. Действие космической радиации на метеориты. Рисбек, Мейн (Cosmic radiation effects in meteorites. Reasbeck P., Mayne K. I.), Nature, 1955, **176,** № 4485, 733—734 (англ.)

Посредством газового анализа в четырех железных метеоритах определено: He 1,86—2,905·10^{-5} *см*^{3}/*г*, Ne 1,14—1,89 ·10^{-7} *см*^{3}/*г*; изотопный состав Ne в одном случае $Ne^{20} : Ne^{21} : Ne^{22}$ = 43 : 36 : 21. Авторы полагают, что весь Ne образовался путем деления атомов Fe под действием космич. лучей. Подтверждением этого служит статистич. обработка звездных треков, зарегистрированных на большой высоте в фотоэмульсии. Расчет показывает, что скорость накопления Ne в железных метеоритах достигает 50 атомов на 1 *г* Fe в день, что составляет 1,35·10^{-7} *см*^{3}/*г* за 2·10^8 лет существования метеоритов как осколков планеты. Сравнение этих данных с результатами измерения выходов изотопов Ne в результате облучения Cu протонами высокой энергии в циклотронах показывает удовлетворительное совпадение изотопного состава Ne, возникающего в обоих случаях. И. З.

57811. Новые данные по изотопному составу свинцов. Виноградов А. П., Зыков С. И., Докл. АН СССР, 1955, **105,** № 1, 126—128

Опубликовано 49 новых определений изотопного состава (ИС) свинцов галенитов месторождений Карелии, Рудного Алтая, Казахстана, Киргизской, Таджикской, Узбекской ССР и Восточной Сибири. Произведено сравнение ИС в пределах отдельных районов. Для некоторых из них отмечается повышенное содержание радиогенных изотопов, в частности для месторождений скарнового типа Кураминского хребта и месторождений Змеиногорского и Лениногорского районов Рудного Алтая. Из сопоставления ИС свинца породы и близлежащих месторождений время отторжения свинца от породы (магмы) для Рудного Алтая определено в 280 млн. лет. Л. Т.

57812. Определение аргона в калиевых минералах. II. Возраст калиевых отложений в нижнем олигоцене. Гентнер, Прег, Смитс (Argonbestimmungen an Kalium — Mineralıen. II. Das Alter eines Kalilagers im Unteren Oligozän. Gentner W., Präg R., Smits F.), Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **4,** № 1—2, 11-20 (нем.)

Сравнением эксперим. данных с теоретич. расчетами найдена константа диффузии для Ar в калиевых солях (1,5±1·10^{-19} *см*^{2}/*сек*). Отмечается зависимость содержания Ar от объема исследуемого кристалла. Установлен возраст нижнего олигоцена (взяты образцы K-солей), равный 21±3·10^6 лет. М. Я.

57813. Дискуссия по статье Фергуссона. «Использование CO_2 при определении возраста по радиоуглероду». Врис, Фергуссон [Discussion] (CO_2 for radiocarbon dating. By G. J. Fergusson. Vries Hl. de. Reply by Fergusson G. J.), Nucleonics, 1955, **13,** № 4, 78—79 (англ.)

Замечание Вриса и ответ Фергуссона. См. РЖХим, 1956, 38942. М. Я.

57814. Палеотемпературы постаптинского мела, определенные по кислородному изотопному методу. Ловенстам, Эпстейн (Paleotemperatures of the post-aptian cretaceous as determined by the oxygen isotope method. Lowenstam H. A., Epstein S.), J. Geol., 1954, **62,** № 3, 207—248 (англ.)

Произведено определение т-р по кислородному изотопному методу для образцов, собранных из районов Западной Европы, южной части США и др. Полученные результаты показали прогрессивное нарастание т-ры в океане от сеномана с достижением наибольшей величины в сантоне с последующим понижением к мезозою. Л. К.

57815. Сравнение радиогенного гелия и свинца в цирконе. Херли, Ларсен, Готфрид (Comparison of radiogenic helium and lead in zircon. Hurley Patrick M., Larsen Esper S., Jr, Gottfried David), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **9,** № 1-2, 98—102 (англ.)

Исследования циркона (большие кристаллы в пегматитах и акцессорные кристаллы изверженных пород) показали, что содержание He равно $^3/_4$ того кол-ва, которое должно соответствовать содержанию радиогенного Pb в породе. По данным измерений, видно, что излучение в кристаллах колеблется в пределах (10^{13} *α*/*мг*) 94,0—593,0 (о-в Цейлон) и 14,7—66,5 (Ю. Калифорния). Л. Ф.

57816. Измерение тория и радия в породах с помощью пропорционального счетчика. Бегеман (Messung des Thorium- und Radiumgehaltes von Gesteinen mit dem Proportionalzählrohr. Begemann Friedrich), Helv. phys. acta, 1954, **27,** № 5, 451—466 (нем.)

Два образца коффунита ($PbCl_2$) содержали (в *г* элемента на 1 *г* породы) 6—7 10^{-5} Th. Два образца гранита содержали 46,5±1,3 и 10,3±0,4·10^{-6} Th, 25,2±±0,25 и 6,5±0,6·10^{-6} U, 8,4±0,8 и 2,17±0,2·10^{-12} Ra. Подробно описаны аппаратура и техника измерения. Л. К.

57817. Радиоактивность цирконов, обнаруженных на границе Сиама. Хатем (Sur la radioactivité des zircons de la frontière du Siam. Hatem Simone), C. r. Acad. sci.,1954, **239,** № 3, 290—291 (франц.).

Спектральный анализ циркона показал присутствие в нем больших кол-в Zr и Si, а также Mg, Al, Cd и следов Cu. Измерением темнокоричневых, светлокоричневых и красных образцов на Г.—М.- счетчике и по методу фотопластинок установлено наличие слабой β- и α-активности в темнокоричневой разновидности циркона. При нагревании минерала от 300 до 650° окраска циркона меняется. Л. К.

57818. Об определении типохимических элементов. Едваб (Sur la définition des éléments typochimiques). Jedwab J.), Extrait Bull. Soc. belge géol., 62 (Séance mensuelle du 20 octobre 1953) (франц.)

Присутствие олиго-элементов (элементов, содержащихся в небольшом кол-ве и не являющихся необходимыми для теоретич. определения минералогич. вида) в минералах обычно объясняется геохимиками изоморфным замещением. В некоторых случаях присутствие олиго-элементов в минералах не может объясняться изоморфным замещением (Li в полевых шпатах, Sr и Rb в сподумене, Li, Rb и Cs в берилле). Неизоморфные элементы могут иногда являться типохимическими, и изучение их может давать указания на условия парагенеза минералов. Пока еще нет достаточных данных, которые могли бы быть использованы для геохим. разведки. Необходимо продолжать детальное изучение в этом направлении, прежде чем вывести общие законы. В. К.

57819. Радиоактивность вулканических газов. Камада (Radioactivity of volcanic gas. Kamada Masaakira),東北大學理科報告. Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser 1, **37,** № 1, 117—124 (англ.)

В вулканических газах обнаружены радиоактивные изотопы Rn, RaA, RaB, RaC, Tn, ThA и ThB. Обсуждено происхождение этих радиоактивных компонентов. Л. К.

57820. Изучение изотопного состава углерода природных карбонатов алмазов и алмазоносных пород. Голубчина М. Н., Рабинович А. В.

Сб. научн.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 133—134

В результате определения масс-спектрометром изотопного состава углерода в образцах пород различного генезиса получено колебание отношения $C^{12} : C^{13}$ в пределах 89,4—92,5. Установлено, что изотопный состав углерода зависит от геохимич. процессов (фотосинтеза и осаждения минер. карбонатов из р-ров), источника заимствования углерода и других факторов и не зависит от возраста пород. Э. Д.

57821. **Пути развития геохимии. Виноградов А. П.**, Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 45, 169—184

Обзор. Библ. 55 назв. Г. В.

57822. **Вопросы геохимии на Женевской конференции. Щербина В. В.**, Геохимия, 1956, № 1, 118—119

57823. **Химическая структура и физические свойства земной коры с точки зрения гипотезы о химическом равновесии. Симадзу** (化學平衡の條件から推定される地球内部の化學的構造とその物理的性質. 島津康男), 地震, Дзисин, J. Seismol. Soc. Japan, 1955, **8**, № 2, 67—74 (япон.; рез. англ.)

Автор продолжает свои исследования хим. структуры земной коры в условии хим. и гидростатич. равновесия, изотермичной и несжимаемой оболочки (J. Phys. Earth, 1952, **1**, 11). При этих условиях распределение хим. элементов будет зависеть от их хим. сродства и от гравитационной сепарации, по причине различного уд. веса. На основании расчета системы FeO—MgO—Fe—SiO_2 установлено, что содержание FeO увеличивается до глубины в несколько сотен *км* и после чего уменьшается. Кол-во MgO имеет максимум у поверхности Земли и затем быстро идет на убыль. Отношение между фаялитом (Fe_2SiO_4) и форстеритом (Mg_2SiO_4) должно меняться с глубиной и фаялит, повидимому, достигает своего максимума на глубине в несколько сотен километров. Л. Л.

57824. **Понятие о термодинамическом основании для минеральных фаций. Томпсон** (The thermodynamic basis for the mineral facies concept. Thompson James B., Jr), Amer. J. Sci., 1955, **253**, № 2, 65—103 (англ.)

Поскольку многие горные породы находятся в состоянии термодинамич. равновесия или близком к нему, поля устойчивости различных минер. фаций могут быть представлены на диаграммах моновариантных равновесий в координатах т-ры и давления. В случае «открытых» систем вводится третья координата — хим. потенциал подвижного компонента в окружающей среде. Если принять, что в каком-либо данном случае градиент. хим. потенциала зависит от распределения т-ры и давления в земной коре, то равновесие в этих пределах будет моновариантным и зависящим только от т-ры и давления. Здесь участвуют два механизма: осмотич. равновесие в гидротермальной трещинной системе и свободная вертикальная диффузия подвижного компонента. В свете этих положений автор разбирает случаи: а) моновариантного равновесия, б) открытых систем, в) равновесия между наполненными жидкостью трещинами и окружающими горными породами, г) вертикальной диффузии подвижного компонента и д) геологич. применения. Развитые положения применимы в геологии для следующих четырех случаев: 1) рассматриваемый подвижный компонент присутствует в виде чистой фазы при тех же термодинамич. условиях, что и окружающая порода; 2) порода находится в состоянии хим. равновесия с трещинной системой, содержащей разб. водн. р-ры; 3) вертикальный градиент хим. потенциала подвижного компонента достиг такого значения, при котором не имеется более тенденции к вертикальной диффузии этого компонента; 4) хим. потенциал так низок, что не имеется устойчивых фаз, содержащих его. Рассмотрены условия кристаллизации и метаморфизма горных пород и дана трактовка результатов экспериментальных исследований по этому вопросу. Ю. Т.

57825. **Дискуссия о «логарифмически - нормальном распределении элементов». Умэмото** (元素の對數正規分布. その後. 梅本春次), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan, Chem., 1955, **9**, № 8, 11—16 (япон.)

57826. **Номенклатура минералов энделлита и галлуазита. Фост** (The endellite — halloysite nomenclature. Faust George T.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 11-12, 1110—1118 (англ.)

На основе детального обзора истории изучения минералов группы галлуазита автор предлагает в дальнейшем именовать галлуазитом минералы, отвечающие ф-ле $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, а энделлитом — $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Библ. 23 назв. Г. В.

57827. **Особенности изоморфного вхождения бериллия в кристаллические структуры минералов. Беус А. А.**, Геохимия, 1956, № 1, 67—80

В периодич. системе элементов у Be нет аналогов, с которыми он мог бы вступить в широкую изоморфную связь. Единственным положительно заряженным ионом, радиус и поляризационные свойства которого близки бериллию, является Si. Однако низкая валентность Be^{2+} препятствует его свободному вхождению в решетки силикатов и требует обязательно вхождения других ионов для сохранения электростатич. равновесия. Существует два вида гетеровалентного изоморфизма Si—Be: 1) с участием высоковалентных катионов — TR (полевые шпаты, нефелин, гранат, эгирин, стенструпин, ортит и др.), Zr (тортвейтит), Ti (клиногумит, пироксены, амфиболы) и 2) с участием фтора и гидроксила (везувиан, слюды, ортит). Меньшее значение имеет изоморфизм Al—Be, с участием гидроксила (бавенит). В случае изоструктурного сходства бериллиевых минералов с другими силикатами они могут образовывать изоморфные ряды; напр., фенакит—виллемит, берилл—кордиерит, хризоберилл—оливин, гадолинит—гомилит и др. Характер вхождения Be в решетки вавеллита и метамиктных танталониобатов остается неясным. Г. В.

57828. **Силурийские граувакки в Пиблсшире (Шотландия). Уолтон** (Silurian greywackes in Peeblesshire. Walton Ewart Kendall), Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1954—1955, **B65**, № 3, 327—357 (англ.)

Результаты петрографич. изучения граувакковых пород, включающих три типа: пироксеновый, гранатовый и промежуточный. Петрографич. состав: кварц, полевой шпат, авгит и роговая обманка, слюда и хлорит с реликтами андезитов, спилитов, кварцевых кератофиров и гранитов. Выполнены 6 хим. анализов граувакков и черно-серых сланцев. Построены вариационные диаграммы. Г. В.

57829. **Ферримолибдит. Джонс, Мили** (Ferrimolybdite. Jones L. H. P., Milne Angela A.) Austral. J. Sci., 1954, **17**, № 3, 100—102 (англ.)

Сообщаются результаты оптич., хим. и рентгенографич. изучения образцов ферримолибдита из Нового Южного Уэльса, Виктории, Колородо и Западной Австралии (коллекция Симпсона, 1926). Средние цифры анализов, перечисленные на 100%: 2 образца из Колорадо— MoO_3 61,25, Fe_2O_3 18,48, Mo:Fe=1,84; 2 образца из Западной Австралии — MoO_3 62,85, Fe_2O_3 18,17, Mo : Fe=1,92. Полученные результаты сравниваются с литературными данными. Г. В.

57830. **Распределение лантанидов и скандия в фергусоните из Западной Австралии. Уайли** (Lantha-

7*

non and scandium distribution in Western Australiau fergusonite. W y l i e A. W.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 7-8, 667—669 (англ.)

Фергусонит содержит повышенное кол-во Yb и Er (Yb_2O_3 27,0 и Er_2O_3 15,0 от 100% всех лантанидов) и небольшое кол-во Sc. Лантаниды (Ln_2O_3 12,0%) определялись спектрофотометрически и хим. путем. Sc определялся при разложении минерала плавиковой к-той и отделялся тиоцианатом; Sc, находящийся в р-ре совместно с окислами Ta и Nb, можно обнаружить при помощи тартрата аммония и натрийализарин-3-сульфата. Л. Ф.

57831. Таворит и барбосалит — два новых фосфатных минерала из Минас Жераис (Бразилия). Л и н д б е р г, П е к о р а (Tavorite and barbosalite, two new phosphate minerals from Minas Gerais, Brazil. L i n d b e r g M. L., P e c o r a W. T.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11-12, 952—966 (англ.)

В пегматитах Сапукайя, где впервые были открыты фронделит, фахейит и мораэзит, недавно обнаружены два новых вторичных минерала: таворит и барбосалит, ассоциирующие с другими фосфатными минералами: феррисиклеритом, гуреаулитом, вивианитом, стренгитом, метастренгитом, чилдренитом, варисцитом, фронделитом, фахейитом, мораэзитом, трифилитом, монтебразитом, рошеритом и апатитом. Другие ассоциирующие минералы: сподумен, берилл, турмалин и сульфиды. Т а в о р и т $LiFe^{3+}(PO_4)(OH)$ — железистый аналог монтебразита. Встречается в тонкозернистых агрегатах. Цвет желтый. Результат хим. анализа (в%): LiO_2 7,64; FeO 2,39; MnO 1,47; Fe_2O_3 42,57; P_2O_5 39,78; H_2O^+ 5,76; H_2O^- 0,40; сумма 100,01. Спектроскопич. состав: 10^{-2}% Mg, Si, Na, Ca, Zn, Al; 10^{-3}%Cu; 10^{-4}% Cr, Be. Ф-ла: $(Li_{0,90}Fe^{2+}{}_{0,06}\ Mn^{2+}{}_{0,04})\ Fe^{3+}{}_{0,94}\ (PO_4)_{0,99}\ (OH)_{1,13}$ Показатель преломления 1,807. Уд. в. 3,29. Назван в честь доктора Элизарио Тавора, профессора минералогии Бразильского ун-та (Рио-де-Жанейро). Б а р б о с а л и т $Fe^{2+}Fe_2{}^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$ — железистый аналог скорцалита. Встречается в виде черных непрозрачных зерен и в массах. Хим. состав (в %): LiO_2 2,01; FeO 10,26; MnO 2,46; Fe_2O_3 41,81; P_2O_5 38,02; H_2O^+5,14; H_2O^-0,20; сумма 99,90. Спектроскопич. состав: 10^{-2}% Mg, Si, Na, Ca, Zn; 10^{-3}% Al; 10^{-4}% Cu. Ф-ла: $Fe^{2+}{}_{0,70}$-$Mn^{2+}{}_{0,15}\ Fe^{3+}{}_{2,01}\ (PO_4)_{2,03}(OH)_{2,10}$. Уд. в. 3,60. Показатели преломления: $\alpha=1,77$, $\gamma=1,835$. Назван в честь А. Л. де М. Барбоса, профессора геологии в горной школе Минас Жераис. Г. В.

57832. Анальцим и морденит в олигоценовых и миоценовых отложениях Западного Закавказья. Е р м о л о в а Е. П., Тр. Минералог. музея АН СССР, 1955, вып. 7, 76—82

Произведено минералогич. изучение двух аутигенных цеолитов — анальцима и морденита, встречающихся в песчаниках и алевролитах вместе с двумя другими цеолитами — натролитом и десмином. Кол-во этих минералов может достигать 20% площади шлифа. Хим. состав анальцима (в %) Na_2O 14,4 (условно по качеств. отсутствию K); CaO 0,1; Fe_2O_3 следы; Al_2O_3 21,0; SiO_2 57,5; H_2O 7,0; сумма 100,8. Второй минерал по оптич. свойствам занимает промежуточное положение между гейландитом и морденитом и, возможно, относится к новой разновидности. Автор указывает, что в образовании цеолитов могли участвовать как продукты разрушения обломочного материала, так и растворенные в-ва, поступившие извне. Г. В.

57833. Растворимость цинка при щелочных условиях в цинк-бентонитовой системе. Д ж у р и н а к, Т о р н (Zinc solubility under alkaline conditions in a zinc — bentonite system. J u r i n a k J. J., T h o r n e D. W.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1955, **19**, № 4, 446—448 (англ.)

Исследовалась возможность образования цинкатных комплексов в щел. почвах и подвижность в них различных форм соединений Zn. К суспензии бентонита из штата Юта добавлялся хлорид цинка, меченный изотопом Zn^{65}. В случае систем, содержащих гидроокиси K и Na, кол-во цинка в р-ре с увеличением pH от 3 до 5 падает, что объясняется повышенной адсорбцией ионов Zn^{2+} на поверхности частиц при нейтр-ции р-ра, в результате образования плохо растворимых гидроокисей. При pH 5,5—67,7 имеет место минимум рстворимости, а при дальнейшем увеличении pH содержание цинка в р-ре увеличивается, что объясняется образованием растворимых цинкатных комплексов типа $Zn(OH)_3Na\cdot$ $\cdot 3H_2O$ и $Zn(OH)_4Na_2\cdot 2H_2O$. В системе, содержащей гидроокись Ca, наблюдается аналогичное падение конц-ии Zn в р-ре с увеличением pH. Однако при высоких значениях pH увеличения растворимости не наблюдается вследствие образования трудно растворимого цинката Ca. Исследование подвижности различных форм Zn в почвах показало, что далее всех продвинулся цинкатный комплекс: он был обнаружен на глубине 3 *см*. Цинкион и цинк-аммонийный комплекс продвинулись на глубину 2 *см*. Ю. Т.

57834. Основные проблемы учения о рудных эндогенных месторождениях. И в а н о в А. А., Тр. горно-геол. ин-та Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 19—29

Обзор. Библ. 26 назв. А. П.

57835. Изучение медных руд из рудника Оминэ, префектура Иватэ, Япония. III. Термические исследования пластинок кубанита в халькопирите из рудника О м и н э. С у г а к и (大峰鑛山產黃銅鑛中のキューバ鑛葉片に關する熱的研究. 岩手縣大峰鑛山產銅鑛石の研究. 3 菅木淺彥), 岩石礦物鑛床學會誌, Гансеки кобуцу косё гаккайси, J. Japan, Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1953, **37**, № 2, 51—58 (япон.)

Исследованы образцы халькопирита с включенными в них массивными кристаллами кубанита, а также проросшие микроскопич. пластинками последнего. Образцы нагревали в эвакуированных трубках при различных т-рах и в течение различных отрезков времени. Проведенные опыты позволили изучить закономерности замещения кубанитом халькопирита и сделать вывод, что в природе уже при 350° могут возникать наблюдаемые образования этих минералов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 32262. Ю. П.

57836. О разведке месторождений стронциевых минералов в Польше. М о р а в е ц к и й (O poszukiwaniu złoz minerałów strontowych w Polsce. M o r a w i e c k i A n t o n i), Przegl. geol., 1955, № 3, 100—103 (польск.)

Обсуждается нахождение в мире важнейших минералов, содержащих стронций, нахождение отдельных минералов в Польше и возможности будущих разведок их месторождений в Польше. W. Tusnowska

57837. Изучение группы слюд; марганцовый мусковит из Матткерр в Финляндии. Х е й н р и х, Л е в и н с о н (Studies in the mica group; mangan-muscovite from Mattkärr, Finland. H e i n r i c h E. Wm. L e v i n s o n A. A.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 11-12, 1132—1135 (англ.)

Произведены колич. спектральный и рентгеноструктурный анализы марганцовой разновидности мусковита, впервые описанный Эскола в пегматитах юго-западной Финляндии (Eskola, Bull. Geol. Comm. Finland, 1914, 40, 37). Цвет минерала пурпурно-синий. Результаты спектрального анализа, пересчитанные на чистую слюду (в%): SiO_2 45,7, Al_2O_3 34,0, K_2O 10,6, Fe_2O_3 0,16, MgO 0,22, Na_2O 0,085, MnO 1,7, BaO 0,0008, Ga_2O_3 0,013, SrO 0,004, CaO 1,12. Rb, Cs, Li, Sn, Ti, Co, Sc,

Cr, V и Fe не обнаружены. Своей окраской минерал обязан присутствию Mn. Г. В.

57838. **О роли краевой ассимиляции в петрогенезисе.** **Исамухамедов И. М.,** Изв. АН УзССР, 1955, № 10, 65—77 (рез. узб.)

Гибридные породы образуются не только под влиянием ксенолитов и глыб, попадающих в магму, но и путем краевой ассимиляции боковых пород. Благодаря летучим компонентам, концентрирующимся в экзоконтактовой зоне формирующегося интрузивного тела, происходит диффузия ряда хим. элементов из боковых пород в магму, а насыщающих магму— в боковые породы. Таким образом магма обогащается Fe, Mg, Si, Al,Ca и др. В свете этих представлений критикуется работа Арустамова, сводящего, по мнению автора, весь процесс краевой ассимиляции к дифференциации магмы. А. П.

57839. **Основы теории нейтронного кароттажа. Кантор С. А.,** Прикл. геофизика, 1955, вып. 13, 3—27

Математическое исследование процессов замедления и диффузии нейтронов в пласте, распределения тепловых нейтронов, интенсивности вторичного γ-излучения позволяет сделать ряд общих выводов: распределение плотности тепловых нейтронов и вторичного γ-излучения в водородсодержащем пласте определяется главным образом процессом замедления быстрых нейтронов и значительно меньше зависит от процесса диффузии тепловых нейтронов. Зависимость между плотностью тепловых нейтронов и расстоянием между источником и индикатором в первом приближении подчиняется экспоненциальному закону. Присутствие сильно поглощающих примесей значительно снижает нейтронные свойства горных пород. Хим. состав и минералогич. плотность горных пород влияет на распределение тепловых нейтронов и вторичного γ-излучения и в отсутствие аномально поглощающих элементов (напр., Се). Ошибка в определении водородонасыщенности для основных черных пород, слагающих продуктивные пласты, не превышает ±20%. Л. К.

57840. **Петрографические исследования посидониевых сланцев в Северо-Западной Германии. Гертнер** (Petrographische Untersuchungen am Nordwestdeutschen Posidonienschiefer. Gaertner Hans Rudolf von), Geol. Rundschau, 1955, **43**, № 2, 447—463 (нем.)

Работа в основном построена на данных дифференциального термоанализа. Предложена схема замещения органич. в-ва неорганич. в ходе диагенеза. А. Г.

57841. **О фосфатоносности третичных отложений Сахалина. Гиммельфарб Б. М., Цитенко Н. Д.,** Тр. Гос. н.-и. ин-та горно-хим. сырья 1955, вып. 2, 142—145

Проведены работы по изучению фосфатизации третичного разреза — от дасхуринской свиты (верхний олигоцен— нижний миоцен) до нутовской свиты (плиоцен)— и четвертичных отложений о. Сахалина. Резко выделяется по содержанию фосфора (8, 13 15,2%) нутовская свита. Фосфат в виде обычного фторапатита цементирует здесь детритовый материал песчаников, аргиллитов и глин. При поисках фосфоритов на о. Сахалине особое внимание следует уделять морским отложениям, связанным с этапами трансгрессий — верхнего олигоцена, нижнего миоцена, верхнего миоцена и плиоцена. Н. С.

57842. **Триасовые песчаники Бристольского района. Ольер** (The Triassic sandstones of the Bristol region. Ollier C. D.), Proc. Bristol Naturalists' Soc., 1954, **29**, № 1, 57—70 (англ.)

Описывается несколько типов песчаников: 1) известковые песчаники с кальцитовым цементом, богатые окислами железа, переходящие иногда в песчанистые известняки; 2) доломитовые песчаники, бедные окислами железа. Кол-во карбонатов в породах колеблется в пределах 4—74%. Л. Ф.

57843. **Инфракрасный спектр поглощения глинистых минералов, полученный с помощью спресованного KBr. Идальго, Серратоса** (Espectros de absorcion infrarroja de minerales de la arcilla obtenidos mediante la tecnica de comprimidos de BrK. Hidalgo Antonio, Serratosa J. M.), An. edafol. y fisiol. veget., 1955, **14**, № 5, 269—293 (исп.; рез. англ.)

Приведен ИК-спектр поглощения в области 500—5000 *см*$^{-1}$ 21 минерала: 6 каолинитов, 3 бентонитов, 1 аттапульгита, 1 сепиолита, 3 тальков, 1 пирофилита, 2 вермикулитов и 1 мусковита. Спектры поглощения сняты с помощью спрессованных дисков KBr. ИК-спектры достаточны для идентификации соответствующих минералов. На основании результатов анализа функциональных групп и сравнительного метода сделана попытка объяснить наблюдаемые серии полос. В. Ш.

57844. **Изучение глинистых минералов в связи с фосфатоносностью верхнемеловых отложений Саратовского Правобережья. Гаврикова Л. П.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т, Саратов, 1955, 461—562

На основании данных хим. анализов и термограмм изучен минералогич. состав глинистых фракций верхнемеловых пород. Присутствие байделлита и в меньшей степени монтмориллонита указывает на слабощел. характер окислительной среды. Местами отмечается монотермит. Кол-во фосфора прямо пропорционально содержанию байделлита. В случае монотермита P отсутствует, что указывает на определенные условия осаждения этого элемента. Л. Т.

57845. **Эффект Тиндаля в однородной минералогической суспензии. Ерлов, Кулленберг** (The Tyndall effect of uniform minerogenic suspensions. Jerlov N. G., Kullenberg B.), Tellus, 1953, **5**, № 3, 306—307 (англ.)

Измерен эффект Тиндаля в серии стандартных однородных суспензий, содержащих минерализованные частицы одинакового размера. Установлено что линейная зависимость между эффектном Тиндаля и обратным диаметром частиц имет место только для диаметров превышающих 2 μ. Л. К.

57846. **О методе исследования глинистых минералов при помощи красителей. Ездаков В. И.,** Сообщ. о научн. работах Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1955, вып. 2, 39—41

На глинах Узбекской ССР проверялась методика Н. Е. Веденеевой и М. Ф. Викуловой по определению состава глин при помощи основных органич. красителей. Найдено, что хризоидин действительно пригоден для обнаружения бентонитовой группы глин. Бензидин же, реагируя как с «решеточным» , так и с ионнообменным железом, не может служить для открытия минералов глин. Применение метиленового голубого приводит к ошибкам, так как оттенок окрашивания зависит от кол-ва красителя на глине, дисперсности ее и р-ции среды. Автор считает заслуживающими наибольшего внимания метаниловую желтую в кислой среде и смешанные красители. Из последних наилучшие результаты были получены со смесью метиленового голубого и *n*-фуксина. Методика окрашивания применялась следующая: к 2 *мл* суспензии глины, измельченной до размера частиц менее 0,2 *мм*, приливали 5 *мл* смешанного красителя и после взбалтывания добавляли 1 *мл* 2 н. HCl или H_2SO_4. Окрашивание происходит через 1—2 мин. Отмечается, что в сильнокислой среде окраска менее чувствительна к посторонним ионам. Краситель готовился сливанием равных объемов 0,01 н. р-ров метиленового голубого и фуксина. Приведены таблицы

окрашивания глинистых минералов указанной смесью красителей. Л. Л.

57847. Об изменении нефтей в природе. Каримов А. К., Нефт. х-во, 1955, № 12, 52—54

Дано крит. рассмотрение вопроса, связаного с утверждением В. А. Успенского и О. А. Радченко, что нафтеновые и нафтено-ароматические нефти происходят из метановых нефтей в результате окисления и осернения последних. Приведены примеры, показывающие, что нефти, только что попавшие из материнских свит в коллекторы, имеют не метановое основание, а нафтеновое или нафтено-ароматическое. При дальнейших геохим. превращениях, при каталитич. воздействии вмещающих пород и умеренно повышенной т-ре недр нафтеновые нефти постепенно переходят в нефти метаново-нафтенового и метанового основания. В процессе осернения и окисления нефть теряет часть метановых углеродов, но этот процесс не может привести нефть к ее первоначальному составу — к нефти нафтенового типа. А. Ф.

57848. О генезисе порфиринов в нефтях. Радченко О. А., Шешина Л. С., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 6, 1285—1288

Отмечены закономерности на основании исследования содержания и распределения порфиринов в нефтях с различным содержанием серы. Содержание порфиринов зависит от содержания серы. В богатых серой нефтях содержание порфиринов в 10 и 100 раз больше, чем в малосернистых. В сернистых нефтях порфирины представлены на 90% ванадиевыми комплексами, а в бессернистых — никелевыми. Ванадиевопорфириновые комплексы приурочены к асфальтовосмолистой части битумов, а никелевые — к масляной фракции. Отмечено, что с увеличением содержания серы в нефтях возрастает кол-во порфиринов. Процесс обогащения нефти S, V и порфиринами, протекающий в самих нефтяных залежах, — вторичный процесс. Внедрение порфиринов в нефть происходит в результате процессов, связанных с жизнедеятельностью серобактерий, которые содержат биокатализатор порфириновой структуры. Эта гипотеза отнесена только к ванадиевым комплексам. А. Ф.

57849. Вопросы нефтеобразования по данным изучения современных морских осадков. Вебер В. В., Сов. геология, 1955, № 47, 44—61

Проблема происхождения нефти и образования нефтяных месторождений представлена двумя фазами: накопление и начальная фаза превращения органич. материала и образование собственно нефти и конц-ия ее в нефтяные залежи. Рассмотрен вопрос образования осадков на дне водоемов и отмечено, что качеств. различия органич. в-в осадков зависят не столько от состава исходного органич. материала, сколько от последующих изменений, связанных с окислительно-восстановительным потенциалом. Превращение органич. в-ва в осадках восстановительных фаций связано с восстановлением битуминозных компонентов и одновременным увеличением в них содержания углеводородов — это процесс возможного нефтеобразования. В осадках окислительных фаций процесс направлен в сторону, менее благоприятную для последующего образования нефти. Накопление органич. в-в может происходить не только в глинистых, но и в алевритово-песчаных отложениях. Однако относительно небольшое содержание органич. в-в в органогенных илах явно недостаточно для образования залежей нефти на месте накопления исходного органич. материала, без значительной последующей конц-ии в подходящих структурных и литологич. условиях. А. Ф.

57850. Рефрактометрия морской воды и ее концентратов. Данильченко П. Т., Понизовский А. М., Тр. Крымск. фил. АН СССР, 1953, **4**, № 1, 65—67

Измерение солености (С) рассолов (Р) Сиваша, ряда соляных водоемов Крыма, вод Черного и Азовского морей, а также Р, сгущенных в лабораторных условиях, производилось рефрактометром типа Аббе. Для контроля С определяли по методу И. В. Тананаева и М. И. Левиной (Ж. прикл. хим. 1944, **17**, № 6). Отмечена прямая зависимость между показателем преломления Р и их С. Для Р с содержанием солей не выше 23—25% С можно вычислять по коэфф. преломления с относит. ошибкой 1—3% от определяемой величины, при С — до 3% с ошибкой 13—14%. Для определения требуется несколько минут и 2—3 капли Р. Рефрактометрич. метод рекомендуется для контроля галургич. производства и определения суммы солей Р морского происхождения. О. Ш.

57851. Вязкость и удельная теплоемкость морской воды и природных рассолов. Понизовский А. М., Мелешко Е. П., Глобина Н. И., Тр. Крымск. физ. АН СССР, 1953, **4**, № 1, 75—80

Вискозиметром типа Оствальда определена вязкость морской воды и рассолов Сиваша с соленостью (S) до 17% для сравнения рапы садочных бассейнов с S до 26,7% и р-ров NaCl. Плотность (d) определялась пикнометрически и графически $d=f(S)$; S — до конц-ий 15—20% рефрактометрически, выше — методом И. В. Тананаева и М. И. Левиной (Ж. прикл. Хим., 1944, **17**, № 6). Относительная вязкость исследуемой жидкости при определенной т-ре η_2 определяется по ф-ле: $\eta_2=\eta_1 d_2t_2/d_1t_1$ где η_1 — вязкость дистилл. воды при той же т-ре; t_1 и t_2 — время истечения дистилл. воды и испытуемой жидкости; d_1 и d_2 — плотности воды и жидкости. Приведены таблицы зависимости относительной вязкости от конц-ии и 10°—20°—30° изотермы относит. вязкости. При 30 °зависимость между S и η почти линейная. η р-ра NaCl ниже η рапы соответствующей конц-ии. Изоконцентраты, как и изотермы вязкости, представляют собой кривые, близкие к прямым. Теплоемкость (C) вычислялась по ф-ле: $C=[Q_1-q(t_2-t_1)]/m(t_2-t_1)$, где Q_1 — кол-во тепла, сообщенного всей системе вместе с исследованным рассолом, измеренное в сосудах Дьюара; q — постоянная прибора; m — масса рассола; t_1 и t_2 — нач. и конечн. т-ры рассола. Опыты показали, что S и C рассола связаны соотношением $C=1-KS$ (где $K=0{,}01307$), не зависящим от состава солевого комплекса и садки солей. О. Ш.

57852. Лабораторное изучение образования осадочных слоев. Валлентайн (A laboratory study of the formation of sediment bands. Vallentyne J.R.), Amer. J. Sci., 1955, **253**, № 9, 540—552 (англ.)

Илы для лабораторных исследований были собраны при помощи трубки Экмана с глубин 12 *м* из озера Нижний Линслей в Коннектикуте (США). Смеси ила с дистилл. водой помещались в пробирки, заполненные N_2, и экспонировались в лаборатории при доступе воздуха в течение 150 дней. Образование красных слоев наблюдалось как на свету, так и в темноте при комнатной т-ре и не наблюдалось при т-ре 4°. В атмосфере N_2 без доступа воздуха или при добавлении к осадкам C_7H_8 или C_6H_5OH слоистость не появлялась. Периодичность в образовании слоев позволила отнести их к категории слоев Лизеганга, образующихся при диффузии O_2 в восстановленные, богатые Fe илы. Присутствие микроорганизмов, повидимому, играет роль. В пробирках с окисленными илами было отмечено образование 3 оранжевых слоев. Анализы показали, что красные и оранжевые слои обогащены, по сравнению с окружающими их темными осадками, растворимыми в к-те Fe. Обогащение выражено сильнее в оранжевых слоях. Содержание Fe, извлеченного кипячением с 1 н. HCl в присутствии H_2O_2 в *мг* FeOOH на 1 *г* сухого веса составляет: в пробирке с восстановленным илом:

в рыхлом слое 163,8, в двух самых верхних красных слоях 173,3, в осадках между 2 и 3 красными слоями 48; в пробирке с окисленным илом: выше верхнего оранжевого слоя 135, в верхнем оранжевом слое 537,4, ниже 23,4. Предполагается возможность образования красных и оранжевых слоев в осадках озер in situ. О. Ш.

57853. **Глубинная температура и пределы солености воды вдоль берегов Финляндии в июле 1950 — июне 1952 гг. Гранквист** (Depth temperature and salinity records along the coast of Finland July 1950-June 1952. Granqvist Gunnar), Merentutkimuslaitoksen julkaisu, 1954, № 163, 18 (англ.)

Изложены результаты ежедекадных измерений т-ры и солености воды на 3—12 глубинах (до 10—100 *м* с интервалом 5—15 *м*) на 27 станциях у побережья Финляндии и в районе прибрежных островов, включая Аландский архипелаг. Г. В.

57854. **Причины возникновения дефицита кислорода в Азовском море. Федосов М. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, **31**, № 1, 80—94

Причинами возникновения дефицита O_2 являются расслоение, водн. толщи и интенсивное потребление в ней O_2. Расслоение вызывается различной степенью прогрева верхних и нижних слоев воды. Так, в 1937 г. разница т-р между слоями была 5—6°, в остальные годы 2—3°, Расслоение вызывается также различной соленостью слоев, возникающей главным образом за счет поступления в Азовское море более соленых черноморских вод. Разница плотности воды колеблется летом от 46 до 95%. При расслоении прекращается частично или полностью аэрация нижних слоев воды. Когда скорость биохим. потребления O_2 превышает скорость аэрации водн. слоев, наступает дефицит O_2. Дефицит O_2 и неблагоприятный для организмов газовый режим возникают прежде всего у дна, где O_2 расходуется на окисление свежего органич. в-ва. Конц-ия органич. в-ва в донных осадках Азовского моря примерно в 10 000 раз больше содержания его в морской воде. Именно дефицит O_2 является основной причиной заморных явлений. Явление дефицита O_2 отмечено только летом. О. Ш.

57855. **Соотношение концентрации хлоридов и силикатов в устье рек. III. Макимото, Маэда, Эра** (The relation between chlorinity and silicate concentration of water observed in some estuaries. III. Makimoto Hironari, Maéda Hiroshi, Era Shitoku), Rec. Oceanogr. Works Japan, 1955, **2**, № 1, 106—112 (англ.)

Продолжены исследования в районе устья реки Тикуго. Наблюдения проведены весной при высшей точке прилива и осенью и зимой при низшей точке. Пробы воды брали с поверхности и у дна. Дана карта отбора проб. Хлориды определяли по Мору, силикаты — колориметрич. методом Дизнера — Ванденбулька. Отношение [Cl]K[SiO_2] в поверхностной и глубинной воде выражено ф-лой: $[SiO_2]+A[Cl]=B$. Для данной реки В=0,0037+17,665 А. Во всех наблюдениях отмечено значительное влияние речной воды в придонных пробах. Часть II см. J. Shimonoseki Coll. Fish., 1953, 3(2), 167—180 А. Ф.

57856. **Химия минеральных вод. Шмытувна** (Chemia wód mineralnych. Szmytówna Maria) Wszechswiat, 1955, № 12, 293—297 (польск.) Популярная статья. Н. Л.

57857. **Химические исследования горячих источников в Японии. XXVIII. Статистическое изучение основных компонентов минеральных источников. Нисимура** (温泉の化學的研究. 第28報. 温泉の主成分についての二, 三の統計的考察. 西村雅吉), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 349—353 (япон.)

Проведена статистич. обработка данных т-ры, pH, остатка после выпаривания, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3 226 горячих (>25°) и 94 холодных минер. источников Японии. Вместо средних величин используется значение частоты повторяемости. Отношения между Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- выражены с помощью треугольных координат для каждого типа источников. В результате получены следующие характеристики минер. источников по типу распределения Cl—SO_4 — HCO_3. Горячие источники: а) кислые (pH<4): тип SO_4 — Cl, HCO_3 отсутствует, SO_4>Cl и Cl>SO_4, б) нейтр. — распределение в основном равномерно, но источников с большим содержанием HCO_3 сравнительно мало; в основном тип SO_4—Cl; в) щел.: тип SO_4—Cl, бедный содержанием HCO_3, и тип HCO_3, бедный содержанием SO_4—Cl. Холодные источники: а) кислые: тип SO_4—Cl, HCO_3 отсутствует; SO_4 значительно больше Cl; б) нейтр. и щел.: тип HCO_3—Cl. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1956, 15901. Л. Л.

57858. **Химическое изучение вулканического пепла из Сёва — синздан вулкан Усу. I. Химический состав вулканического пепла. II. Водорастворимые продукты вулканического пепла. Удзумаса, Китано.** (有珠昭和新山火山灰の化學的研究. 第1報. 火山灰の化學成分. 第2報. 火山灰の水溶性成分. 太秦康光, 北野康), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 768—770, 770—772 (япон.)

I. Исследован хим. состав воды вулканич. пепла, pH найден равным ~4,5. В воде были открыты: Ca, Mg, SiO_3, SO_4, Cl, Al, K, Na и Mn. Сульфаты более распространены, чем хлориды.

II. Содержание SiO_2 в 3 отобранных образцах пеплов оказалось практически одинаковым. Содержание щелочей низкое: 0,66—1,47% Na_2O и 0,22 0,91% K_2O. Дан хим. состав для всех 3 образцов. Л. К.

57859. **Краткий очерк о грунтовых водах долины р. Волги на участке от пристани Козловки до пристани Переволоки. Каштанов С. Г.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 115, № 15, 95—104

Исследования хим. состава грунтовых вод показали: 1) грунтовые воды (ГВ) поймы сходны с речными, минерализация (М) в среднем 300—360 *мг/л*; 2) ГВ первой надпойменной террасы в верхней части имеют М 328,0—484,0 *мг/л*, жесткость 8—17°; в нижних горизонтах, имеющих связь с восходящими пермскими водами М повышается до 1,5—1,8 *г/л*, жесткость 60—70°; 3) воды второй терасы пресные, М 270—450 *мг/л*, жесткость 11—19°. Обнаружено, что в местах наибольшей мощности аллювия (погребенный эрозионный рельеф) и высокого положения уровня ГВ поверхность минерализованных вод опускается, образуя депрессии вплоть до коренных отложений. Л. Ф.

57860. **Зависимость концентрации химических веществ в речной воде от уровня воды и ее температуры. (На примере реки Тоёхира — притока реки Исикари). Такакура** (河川の溶存成分と水位, 水温との間の相關關係. (石狩川支流豊平川における一例. 高倉英太郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 234—236 (япон.)

Произведен физ.-хим. анализ проб вод и статистич. расчет коэфф. зависимости конц-ии хим. состава речной воды от уровня воды и ее т-ры в верхнем и нижнем течении реки Тоёхира. Л. Л.

57861. **Геохимическое изучение вод горных рек в районе Кинки, Япония. Цурумаки, Нагаяма, Такахаси** (Geochemical study of the

mountain-stream waters in Kinki District, Japan. Tsurumaki Michiji, Nagayama Shū, Takahashi Nobuyoshi), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1954, **G2**, Dec., 13—24 (англ.)

В пяти горных районах изучалась связь речных вод с окружающими породами (граниты, андезиты, дациты, палеозойская, формация и песчаники). Анализы показали: дациты наиболее растворимы; pH и Ca достигают наибольшей величины в породах палеозойской формации (pH 7,4; Ca 0,657 *м/экв*); SiO_2 максимальна в андезитах (0,9 *мг/экв*) и минимальна в палеозойских породах (0,35 *м/экв*); Ca,SiO_2 и pH имеют сходные значения в гранитах и песчаниках; SO_4 и Cl показывают относительно высокое содержание в андезитах ($SO_4$0,122; Cl0,169 *мг/экв*. Лабор. изучение растворения пород показало, что (Ca+Mg)/SiO_2 больше для осадочных пород (2,36) и меньше для изверженных (0,3—0,7); ту же тенденцию показывает Mg/Ca. Хим. состав воды зависит от минералогич. состава пород и процессов выветривания. Л. Ф.

57862. **Физическое и химическое изучение водохранилища гидроэлектростанции Хираока. Сасаки, Осиба. Ватанабэ, Оками** (平岡ダム人工湖水の理化學的研究. 第一報. 佐々木忠義, 大柴五八郎, 渡邊精一, 岡見登), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу Repts Scient. Res. Inst., 1955, **31**, № 1, 18—24 (япон.)

Сконструирована установка для непрерывного определения оптич. свойств сильно замутненной воды. Установка состоит из надводной части (2 амперметра), кабеля и подводной части — источника света и фотоэлемента. С помощью установки определены оптич. свойства воды водохранилища гидроэлектростанции Хираока, одновременно проводился хим., физ. и биологич. анализ воды с целью установления зависимости между «замутненностью» воды и условиями размножения планктона в искусств. водоемах. Л. Л.

57863. **Линия натрия в спектре поглощения воздуха над морем. Шулейкин В. В. Шакуров П. Ф.,** Докл. АН СССР, 1956, **106**, №6, 991—993

Получена фотография спектра света, прошедшего на высоте ~50 *м* расстояние>10 *км* над поверхностью моря в ночное время. Путем сравнения со спектром пламени спирт. горелки, окрашенного парами натрия, обнаружено присутствие последнего в исследованном воздухе в кол-ве 40—85 возбужденных атомов на 1 *см*³. Излагаются теоретич. основы и методика исследования. Г. В.

57864. **Химический состав поверхностных вод в бассейне озера Девилс Северной Дакоты. Суэнсон, Колби** (Chemical quality of surface waters in Devils Lake basin North Dakota. Swenson H. A., Colby B. R.), Geol. Survey Water-Supply Paper, 1955, № 1295, v + 82 (англ.)

57865 К. **Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Бунеев А. Н.** М., Медгиз, 1956, 227 стр, илл, 7 р. 20 к.

57866 К. **Редкие земли и руды. Фуэ, Помероль** (Minérais et terres. Fouet Robert, Pomerol Charles. Paris, Presses univ. France, 1954, 128 p., ill., 144 fr.), (франц.)

57867 К. **Минералы фосфора в литиевом пегматите из Виитаниэми, Эряярви, центральная Финляндия. Фольборт** (Phosphatminerale aus dem Lithiumpegmatit von Viitaniemi, Fräjärvi, Zentral — Finnland. Diss. Volborth A. Helsinki, Kirjapaino, Sana, 1954, 90 S., ill.) (нем.)

57868 К. **Определение возраста с помощью радиоуглерода. Либби** (Radiocarbon dating. 2d ed. Libby Willard Frank. Univ. Chicago press, Cambridge, 1955, 175 p., 4.50 doll., 34 sh) (англ.)

57869 Д. **К минералого-химическому познанию ангидрита и альбита, как жильных минералов, из Симплонского туннеля. Абрехт** (Zur mineralchemizchen Kenntnis von Anhydrit und Albit als Zerrkluftmineralen aus dem Simplontunnel. Abrecht Hans. Diss. phil.-naturwiss. Bern., 1954, Maschinenschr.), Schweiz. Buch, 1955, **B55**, № 1, 41 (нем.)

57870 Д. **Атмосфера А0-звезд α-Лиры. Хунгер** (Die Atmosphäre des A0-Sternes α-Lyrae. Hunger Kurt. Diss. Phil. F., Kiel, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1225 (нем.)

См. также: Радиоактивность 58521. Структура и состав минералов, пород 57331 57333, 57337, 57338, 57340, 57341, 57367, 58328, 58788, 58805. Методы анализа минералов, руд, почв, пород, природных вод и воздуха 57760, 57761, 58372, 58374, 58378, 58381, 58388, 58394, 58402, 58403, 58405, 58409, 58410, 58425, 58427, 58437, 58439, 58440, 54443, 54447, 58455, 58456, 58458, 58466 — 58476, 58477, 58479, 58487, 58488, 58532, 58655, 59022. Распр. элементов в природн. объектах 58797. Синтез минералов 57417, 57793, 58643. Др. вопр. 57421, 57544, 57691, 57693, 57694, 57755, 57759, 58476, 58635, 58804, 58971, 59121, 59122; 17215Бх

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

57871. **Великий русский органик А. М. Бутлеров — основоположник теории химического строения. Тронов Б. В.,** Уч. зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 157—180

Изложены основы теории хим. строения А. М. Бутлерова, ее дальнейшее развитие и современное состояние. М. В.

872. **Современное состояние учения о взаимном влиянии атомов в молекулах. Тронов Б. В.,** Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 37—63

Рассмотрены учение А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова о взаимном влиянии атомов в молекулах, основы электронной и волновой теорий строения атомов и молекул, типы взаимного влияния атомов, взаимоотношения между теорией хим. строения, электронной и волновой теориями в выяснении закономерностей взаимного влияния атомов в молекулах. Библ. 27 назв. М. В.

57873. **О законе накопления метильных групп (Из истории отечественной науки). Резниченко М. С.,** Сб. науч. работ. Ленингр. ин-та сов. торговли, 1955, вып. 9, 96—109

Обоснована термодинамически и подтверждена на большом числе примеров открытая А. М. Бутлеровым и Ф. Флавицким закономерность, гласящая (в формулировке автора статьи): «Органические соединения, при воздействии на них разнообразных физ. и хим. факторов, подвергаются изменениям, характеризующимся ветвлением цепей углеродных атомов и накопле-

нием в их структуре метильных групп, что приводит к большей стабильности структур новообразовавшихся веществ». М. В.

57874. О комплексной природе органических соединений щелочных металлов. Михайлов Б. М., Чернов Н. Г., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955, **115,** № 10, 50

Краткие данные о строении комплексов (главным образом эфиратов) алкил- и арил-лития; трифенилметилнатрия; диметаллич. производных стильбена, антрацена, азометинов, и ароматич. кетонов; производных ароматич. кетонов. М. В.

57875. Структурное исследование так называемых арилгипохлоритов; хлорциклогексадиен-1,5-оны-3. Денивель, Фор, Фавр (Étude structurale des soi-disants «hypochlorites d'aryle», les chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3. Denivelle Léon, Fort Roland, Favre Jean), C. r. Acad. sci., 1953, **237,** № 4, 340—342 (франц.)

Авторы исследовали соединения типа C_6OCl_6, которые ранее (Шорыгин П. П., Гостев М. И., Ж. физ. химии, 1950, **24,** 938) считались „арилгипохлоритами". Сопоставление ИК- и УФ-спектров „арилгипохлоритов" и хлорциклогексадиен-1,4-онов-3, а также значение магнитной восприимчивости позволили прийти к заключению, что „арилгипохлориты" являются хлорциклогексадиенонами-3 и имеют строение, аналогичное структуре *о*-хинонов. В ИК-спектрах найдена частота связи $C=O$, сопряженной с $C=C$ ($\sim$1700 *см*$^{-1}$). Е. П.

57876. Строение фотодимеров антрацена. Грин, Мисрок, Вулф (The structure of anthracene photodimers. Greene Frederick D., Misrock S. Leslie, Wolfe James R., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 14, 3852—3855 (англ.)

Изучено строение димеров, полученных при облучении солнечным светом 9-замещ. антрацена: 9-антральдегида (**I**), 9-метилантроата (**II**) и 9-оксиметилантрацена (**III**) протекающие с образованием соответ. димеров (**IV**), (**V**) и (**VI**). ИК-спектрами было показано, что в димерах две антраценовые частицы связаны в положениях 9,9′ и 10,10′ (ср. РЖХим, 1956, 18531). Однако, димеры 9-замещ. антрацена могут иметь 2 структуры (А) и (Б).

IV-VI, VIII

А $R^1 = R^3 = R$, $R^2 = R^4 = H$; Б $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = R$; **IV** $R = CH_2OH$; **V** $R = CHO$; **VI** $R = COOCH_3$; **VIII** R^1, $R^2 = CO-O-CO$, R^3, $R^4 = H$

Для хим. доказательства структуры димеров авторы облучали р-р ангидрида антраценовой к-ты (**VII**). Образовавшийся димер (**VIII**) имел в ИК-спектре линии 5,4 и 5,6 μ (вместо 5,6 и 5,8 μ в мономере) и 8,08 μ (характерную для 5-членного ангидридного цикла). При восстановлении **VIII** в эфирном р-ре $LiAlH_4$ образуется в основном **III** и 10% **IV**. Было доказано, что **IV** не образуется из **III** в условиях восстановления **VIII** и следовательно имеет строение **IV** А. Полученные из **I** и **II** димеры (**V** и **VI**) были также восстановлены $LiAlH_4$. При этом в обоих случаях образовался **IV** А, идентифицированный смешанной пробой плавления и ИК-спектрами. Авторы считают, что механизм р-ции заключается в том, что образующаяся при облучении возбужденная молекула замещ. антрацена реагирует с невозбужденной молекулой, давая димер. Характер р-ции радикальный, что доказывается тем, что р-ция вызывается облучением, а также тем, что структура димера — А. При ионном процессе структура должна была бы соответствовать Б. **III** получен восстановлением 3 *г* **I** 0,7 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира, выход 2 *г*, т. пл. 154—155° (из бзл.). **VIII** получен двумя путями: а) при пропускании 0,3 моля кетена через р-р 0,05 моля 9-антраценовой к-ты (**IX**) в 500 *мл* безводн. эфира. После удаления эфира образовавшийся смешанный ангидрид нагревают при 110° (0,5 *мм*) 24 часа, выход **VIII** 70%, т. пл. 249—250° (из хлф.); б) при кипячении 6 час. р-ра 5 *г* **IX** в 80 *мл*$(CH_3CO)_2O$ **V** получен облучением р-ра 4 *г* **I** в 100 *мл* лед. CH_3COOH в колбе из пирекса один день. При этом выпадает антрахинон и **V**, т. пл. 186—187° (из бзл.). **IV** получен облучением (2 дня) р-ра 2 *г* **III** в 100 *мл* абс. спирта. Из осадка выделили антрахинон и 200 *мг* **IV**. $^1/_2$ H_2O, т. пл. 269—270° (из пиридина), в ИК-спектре имеется полоса 3,13 μ, соответствующая водородной связи. **VIII** получен облучением (1 день) р-ра 7 *г* **VII** в 400 *мл* $CHCl_3$, выход 68%, т. пл. 279—281°. **V** и **VI** восстановили с $LiAlH_4$. В обоих случаях получили **IV**. При нагревании р-ра **V** в C_6H_6 со следами *п*-толуолсульфокислоты бесцветный р-р превращается в желтый, что свидетельствует о превращении димера в мономер. З. П.

57877. Формулы для изучения некоторых стереохимических проблем. Ньюман (A notation for the study of certain stereochemical problems. Newman Melvin S.), J. Chem. Educ., 1955, **32,** № 7, 344—347 (англ.)

Для стереоизомеров с 2 центрами асимметрии предложены новые проекционные ф-лы, которые облегчают решение некоторых стереохимич. проблем, напр., предсказание направления дебромирования вицинальных дибромидов, относительных скоростей реагирования диастереоизомеров и другие. В. А.

57878. Строение и окраска *п*-фенилазозамещенных анилов глутаконового диальдегида. Григорьева Н. Е., Зуева Р. М., Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 1, 107—111

Нагреванием смеси 2,1 *г* 2,4-динитрофенилата пиридина и 3 *г* *п*-аминоазобензола в 10 *мл* C_2H_5OH (0,5 часа) получен хлористый 1,5 *бис*-(*п*-фенилазофениленамино)-пентадиен-1,3-илиден-5 $[C_6H_5-N=NC_6H_4NH(CH=CH)_2-CH=N^+HC_6H_4N=NC_6H_5]^+Cl^-$(**I**), зеленые иглы, выход 92%, т. пл. (после высушивания) 156—157° (из сп.), 172—173° (из CH_3COOH). В присутствии пиридина процесс сильно ускоряется. При нагревании в пиридине, воде или в сухом виде **I** циклизуется с образованием 84% *п*-фенилазохлорфенилатапиридина $[C_6H_5N=NC_6H_4N^+C_5H_5]-Cl^-$(**II**), т. пл. 148—149°, пикрат т. пл. 176—177°, что подтверждает строение **I**. **II** легко расщепляется щелочью, давая 1-(*п*-фенилазофениламино)-пентадиен-1,3-аль-5 *п*-$C_6H_5N=NC_6H_4(CH=CH)_2CHO$ (**III**), темнокоричневые кристаллы. В зависимости от разбавления и скорости приготовления р-ров **I** в C_2H_5OH получаются различные значения $\lambda_{макс}$ кривой поглощения, что объяснено частичным гидролизом до основания. Это предположение подтверждено измерениями спектров поглощения в спирте с различным содержанием HCl и NaOH и в лед. CH_3COOH. **III** в спирте имеет $\lambda_{макс}$ 465 *мμ*, в ацетоне 495 *мμ*. Измерения в присутствии HCl, CH_3COOH и H_2CO_3 дали отличные по форме кривые, что объяснено наличием в молекуле **III** нескольких центров, к которым может присоединиться протон. Н. С.

57879. О взаимодействии *п*-фуксина, анилинового синего и их карбинолов с кислотами. Лаврушин В. Ф., Шмаева Т. М., Николаева И. М., Докл. АН СССР, 1955, **105,** № 3, 492—495

Действие сильных к-т на р-ры фуксина (**I**) вызывает изменение цвета последних до желтого вследствие солеобразования ауксохромных аминогрупп. Бесцветный спирт. р-р карбинольного производного **I** $(NH_2C_6H_4)_3COH$ при добавлении CH_3COOH, H_3PO_3 или CO_2 окрашивается

в цвет **I**, что подтверждено измерением спектров поглощения. Цвет спирт. р-ров анилинового синего (**II**) не меняется от добавления 15%-ной H_2SO_4, 10%-ной HCl, 75%-ной H_3PO_4, 90%-ной CCl_3COOH, 75%-ной $CH_2ClCOOH$ или 100%-ной CH_3COOH, что свидетельствует о неспособности ауксохромных C_6H_5NH-групп **II** давать соли в описанных условиях. Спирт. р-р карбинольного соединения **II** $(C_6H_5NHC_6H_4)_3$-COH с теми же к-тами дает р-ры, спектр поглощения которых не отличается от спектра р-ра **II**. На основании изложенного авторы приходят к выводу, что образование красителей из карбинолов, содержащих заместители основного характера, идет за счет солеобразования по карбинольной функции и представляет собой р-цию кислотно-основного взаимодействия. Л. Э.

57880. **Химическое строение и полярографический восстановительный потенциал органических соединений. Кондэ** (有機化合物の構造とポーラログラフ還元電位との關係. 小出眞次), 化學の領域, Кагаку-но рёйки, J. Japan Chem., 1954, **8**, № 5, 19—25 (япон.)

Обзор. Библ. 31 назв. Sinitirô Kawamura.

57881. **Реакции органических производных элементов, способных к расширению валентной оболочки. Часть V. Поглощение в ближней ультрафиолетовой области ненасыщенных производных азота, фосфора и серы по сравнению с поглощением их насыщенных аналогов. Николсон, Ротстейн, Савилл, Уайтли** (The reactions of organic derivatives of elements capable of valency-shell expansion. Part V. A comparison of the nearultra-violet absorptions of unsaturated derivatives of nitrogen, phosphorus, and sulphur with those of their saturated analogues. Nicholson Denis C., Rothstein Eugene, Saville Rowland W., Whiteley Ronald), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 4019—4025 (англ.)

У ненасыщ. производных азота, фосфора и серы, способных к расширению валентной оболочки, установлено увеличение интенсивности поглощения и заметный батохромный эффект, по сравнению с их насыщ. аналогами. Насыщенные и ненасыщ. четвертич. аммониевые соли не показывают этих различий. Интенсивное поглощение наблюдается у ненасыщенных *бис*-алкилтиосоединений, происходящее от совместного обладания *p*-электронами атома серы с пропеновой системой. У производных P и S, где возможно использование *d*-орбит, имеет место заметное увеличение длины волны максимума поглощения (особенно, в случае пропенилендифосфониевых солей), зависящее от конц-ии; оно может являться результатом ассоциации двух или более молекул. Ассоциация может включать только концевые группы и обнаруживаться по увеличению интенсивности поглощения без изменения длины волны, либо включать пропеновую цепь и зависеть от способности к расширению валентной оболочки центрального атома концевой группы. Измерения поглощения производились в 95%-ном спирт. р-ре. Приведено описание синтеза исследовавшихся в-в. При кипячении 1,3-дибромглицерина с избытком 33%-ного спирт. р-ра $(C_2H_5)_3N$ получают N,N,N,N',N',N'-гексаэтил-2-окситриметилендиаммоний бромид (**I**), т. пл. 243—244° (из сп. = лигроина); дипикрат, т. пл. 229—230° (из сп. -ацетона). Из 21 *г* **I** при кипячении 15 час. с 25 *г* PCl_5 и 100 *мл* $CHCl_3$ получают N,N,N,N', N', N'-гексаэтилпропилен-1,3-диаммонийдипикрат, т. пл. 225° (из сп.), и геометрич. изомер, т. пл. 215°, которые переводят в дихлорид. При окислении 4 *г* дихлорида 6 *г* перманганата натрия, 2 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* воды получают карбоксиметилтриэтиламмонийхлорид, пикрат, т. пл. 195—196° (из воды). Из 18 *г* 1,3-*бис*-этилтио-2-оксипропана и $SOCl_2$ получают 2-хлор-1,3-*бис*-этилтиопропан (**II**) выход 92%, т. кип. 127°/10 *мм*, при окислении **II** H_2O_2 получают сульфон, т. пл. 82—83° (из этилацетата-лигроина). При действии на **II** CH_3J в р-ре CH_3NO_2 получают 2-хлор-S,S'-диэтил-S,S'-диметилтриметилен дисульфоний дипикрат, т. пл. 136° (из водн. сп.). хлорплатинат, т. пл. 204° (из воды). Из 20 *г* **II**, 16 *г* K в 150 *мл* *трет*-C_4H_9OH получают 1,3-*бис*-этилтиопропен (**III**), выход 82%, т. кип. 105°/9*мм*. При окислении **III** получают дисульфон, т. пл. 117°. Из **III** при действии CH_3J и затем избытка AgCl получают S, S'-диэтил-S,S'-диметилпропенилен-1,3-дисульфоний-дипикрат, т. пл. 185° (из сп.). Из 1,3-дихлоргидрина и спирт. р-ра *н*-C_4H_9 SNa получают 1,3-*бис*-бутилтио-2-оксипропан (**IV**), выход 88%, т. пл. 126°/0,3 *мм*. При окислении **IV** получают 1,3-*бис*-бутилсульфонил-2-оксипропан, т. пл. 138—139° (из этилацетата). Из 59 *г* **IV** в р-ре C_6H_6 с 20 *г* $SOCl_2$ получают 1,3-*бис*-*н*-бутилтио-2-хлорпропан (**V**), выход 72%, т. кип. 130°/0,5 *мм*. При окислении **V** получают *бис*-*н*-бутилсульфонил-2-хлорпропан, т. пл. 105° (из этилацетата). Из 46 *г* **V** при кипячении в *трет*-C_4H_9OK получают 1,3-*бис*-*н*-бутилтиопропен (**VI**), т. кип. 104—106°/0,1 *мм* 1,3-*бис*-*н*-бутилсульфонилпропен, т. пл. 80—81° (из этилацетата). При метилировании 10 *г* **VI** 20 *мл* CH_3J получают S,S'-ди-*н*-бутил-S,S'-диметилпропенилен-1,3-дисульфоний дипикрат, т. пл. 68—69° (из сп.), дистифнат, т. пл. 71—72° (из сп.) Из 82 *г* 1-хлор-3-этилтиопропанола-2- и *н*-C_4H_9SNa получают 74 *г* 1-*н*-бутилтио-3-этилтиопропанола-2 (**VII**) т. кип. 105—107°/0,1 *мм*. При окислении **VII** получают 1 *н*-бутилсульфонил-3-этилсульфонилпропанол-2, т. пл. 120° (из этилацетата). При действии на **VII** $SOCl_2$ получают 1-*н*-бутилтио-2-хлор-3-этилтиопропан, выход 92%, т. кип. 112°/0,05*мм*, при окислении которого получают 1-*н*-бутилсульфонил-2-хлор-3-этилсульфонилпропан, т. пл. 73° (из этилацетата). Из триметиленбромида и *н*-C_4H_9SNa получают 1,3-*бис*-*н*-бутилтиопропан (**VIII**) выход 87%, т. кип. 161°/11 *мм*. 1,3-*бис*-*н*-бутилсульфонилпропан, т. пл. 158° (из этилацетата). Из **VIII** и CH_3J в растворе нитрометана получают диметильное производное **VIII**, дипикрат, т. пл. 153—154° (из водн. сп.). Бензилтриметиламмоний пикрат, т. пл. 232°. Из эквимолекулярного кол-ва бензилхлорида и (*н*-$C_3H_7)_3P$ получают бензилтри-*н*-пропилфосфоний пикрат, т. пл. 105°, хлорид т. пл. 168°. Часть IV, см. РЖХим, 1956, 46860. С. И.

57882. **Сравнение влияния некоторых серусодержащих заместителей на кислотность производных бензола и 6-урацила. Гринбаум** (A comparison of the effect of certain sulfur substituents upon acidity in the benzene and 6-uracil zeries. Greenbaum Sheldon B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3221—3224 (англ.)

Определение констант диссоциации *K* 6-урацилсульфоновой к-ты (**I**), 6-урацил-метилсульфона (**II**) и 6-урацилсульфонамида (**III**) (потенциометрич. титрованием, 25°) показало сильное влияние заместителей на *K*. По силе действия заметители располагаются в ряд: $SO_3^- \ll SO_2NH_2 < SO_2CH_3$. Производные урацила сравнивались с соответствующими пара-замещенными ряда бензола, что связано с предположением амидного строения урацила (**IV**). Между lg $K/K°$ заместителей SO_3^- и SO_2CH_3 для бензойной к-ты, фенола (**V**), анилина (**VI**) и **IV** найдена прямолинейная зависимость, но в отличие от идеального ур-ния Гамметта, где ρ и σ независимые переменные, прямая не проходит через начало координат. Отсюда автор заключает, что σ зависит от ρ и притом, повидимому, одинаково для ряда бензола и **IV**. Зависимость lg$K/K°$ от ρ для заместителей SO_3 и SO_2CH_3 выражается в виде прямых, причем значение ρ (4,10) для **I**, полученное путем экстраполяции прямой для производных SO_3, укладывается на прямую для производных SO_2CH_3. Предполагая ρ постоянным для

данной системы, автор представляет прямые ур-нием $\lg K/K^\circ(=\rho\sigma)=m\rho+A$, откуда $d\sigma/d\rho=-A/\rho^2$. Из этого следует, что σ имеет значений больше, чем обычно принимаемые два, но зависимость σ от ρ быстро падает с увеличением значения ρ. При построении аналогичной прямой для сульфамидных производных значение $\lg K/K^\circ$ для сульфаниламида (**VII**) соответствует значению $K_B=0{,}96\cdot10^{-12}$ в отличие от $2{,}3\cdot10^{-12}$ (Bell, Roblin, J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2905), общепринятого для анилиниевой диссоциации **VII**. Новое значение K_B подтверждается измерениями с помощью УФ-спектроскопии ($K_B=1{,}1\cdot10^{-12}$). Исходя из аналогии с рядом C_6H_6, автор считает, что более высокое значение ρ для **IV**, чем **V** и **VI**, возможно указывает на укорочение расстояния между кольцом и кислотной группой, что является дополнительным подтверждением имидной диссоциации **IV**, при которой кислотная функция находится в самом кольце. Постоянное сходство значений σ для систем **V** и **VI** относится за счет близких и сравнительно высоких значений ρ. Найдены pKa и σ: **I** 7,26 и 0,52; **II** 543 и 0,98; **III** 4,73 и 1,16.

Г. П.

57883. Физические константы 3-нитронафтиламина-2. Брайсон, Уэрнер (Physical constants of 3-nitro-2-naphthylamine. Bryson A., Werner R. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 30, 947 (англ.)

Так как в-во, описанное ранее под названием 3-нитронафтиламина-2 (I), представляет собой смесь 5- и 8-нитронафтиламинов-2 (см. РЖХим, 1956, 3856), определены констант чистого **I**; $pK_{осн}$ 1,48 при 25° в водн. р-ре (спектрометрически). Приведены УФ-спектр в воде для свободного основания, УФ-спектр (в 5 н. H_2SO_4) для иона 3-нитронафтиламмония-2, ИК-спектр (в CCl_4). То, что **I** является значительно более сильным основанием, чем 1-нитронафтиламин-2 ($pK_{осн}$—0,85) объясняется более низким порядком двоесвязности связей $C_{(2)}$—$C_{(3)}$ по сравнению с $C_{(1)}$—$C_{(2)}$.

А. К.

57884. Реакции обмена при термо- и фотораспаде металоорганических соединений. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Шубенко М. А., Войтович В. А., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 45—47

Для исследования обмена радикалов с р-рителем применялись дейтерированные р-рители: $R\cdot+R'D\rightarrow RD+R'\cdot$. При радикальном фотораспаде $(C_6H_5)_2Hg$ в C_6D_6 обмен происходил на 28%; C_6H_5HgOH в C_6D_6 на 50%; для $(C_6H_5CH_2)_2Hg$ в $C_6D_5CH_3$ обмен не происходил; для $C_6H_5CH_2J$ в $C_6D_5CH_3$ наблюдался небольшой обмен, вероятно, за счет р-ции толуола с иодом; при термич. распаде $(C_6H_5)_5P$ в C_6D_6 обмен прошел на 18%. Натрийорганич. (из Na и Hg-органич. соединений) соединения легко обменивались с р-рителем. Для C_6H_5Na в C_6D_6 обмен при ~20° 42%, 80° за 2 часа 83%; $C_6H_5CH_2Na$ в $C_6D_5CH_3$ на 32%; C_6H_5MgBr в C_6D_6 на 7%. Отличие в обмене Na- и Mg-органич. соединениях объясняются меньшей полярностью связей C—Mg. При этом бензил-анион в р-ции обмена мало отличается от фенил-аниона. При прибавлении Na к смеси C_6H_5Br и C_6D_6 получен дифенил, обмененный на 3,5%. Обмен увеличивается до 18,5%, если к Na в C_6D_6 прибавлялся C_6H_5Br. $C_6H_5CH_2Br$ с Na в $C_6D_5CH_3$ дает дитолил, обменный на 20%. Обмен указывает, что р-ция Вюрца — Фиттига в последнем случае идет с образованием бензилнатрия, так как радикал $C_6H_5CH_2\cdot$ не обменивается с р-рителем.

Г. П.

57885. Эффективность получения радикалов из *азо-бис*-изобутиронитрила. Хаммонд, Сен, Бузер (The efficiency of radical production from *azo-bis*-isobutyronitrile. Hammond George S., Sen Jyotirindra N., Boozer Charles E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3244—3248 (англ.)

Изучалась эффективность получения радикалов при термич. разложении $(CH_3)_2C(CN)N=NC(CN)(CH_3)_2$ (**I**). Исследование проводилось путем сравнения скорости распада **I** и связывания получающихся радикалов с *н*-C_4H_9SH (**II**), α, α'-дифенил-β-пикрилгидразилом (**III**), J_2 и O_2 с изучением образовавшихся продуктов. Применялись р-рители: CCl_4, C_6H_6, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5CH_3$, CH_3NO_2. Предложена схема р-ции разложения **I**: $I\xrightarrow{k_i}[2(CH_3)_2\dot{C}CN\,(IV)]+N_2$ (1); $[2\,IV]\xrightarrow{k_c}(CH_3)_2C(CN)-C(CN)(CH_3)_2$ (**V**) + продукты диспропорционирования (2); $[2\,IV]\rightarrow 2\,IV$ (3); $2\,IV\rightarrow V$ — продукты диспропорционирования (4), где квадратные скобки указывают на пару радикалов, неразделенных диффузией. При разложении **I** в CCl_4 и $C_6H_5CH_3$ при 80° получается 87—96% **V**. Присутствие **II** снижает выход **V** вследствие р-ции: $IV+RSH\rightarrow(CH_3)_2CHCN+RS$, которая по своей скорости конкурирует с р-цией (4), но не с р-циями (2) и (3), контролируемыми диффузией. **I** реагирует с **III**, давая устойчивые продукты р-ции (р-ция (6). Большая эффективность этой р-ции позволяет пренебречь р-цией (4) и р-цией рекомбинации и ввести ур-ние $d\,(III)/dt=2ak_i\,[I]$ (7), где $a=k_d/k_c+k_d$) Величины k_i, вычисленные этим методом из ур-ния (7), ниже, величин K_i, полученных на основе измерения кол-ва N_2, выделяющегося при р-ции (1). Взаимодействие **I** с **III** идет неоднозначно. Р-ция **I** с J_2 нулевого порядка. Она дает надежные результаты, за исключением случаев с сильно разб. р-рами. Был изучен метод ингибирования инициируемых **IV** р-ции окисления олефинов O_2 воздуха: $IV+O_2\rightarrow[IV\cdot O_2]$; $n\,[IV.O_2]$ + ингибитор → устойчивые продукты; n определялся из продуктов р-ции. Эффективность инициирования можно найти, зная n, время существования ингибитора, пропорциональное начальной конц-ии его, и скорость разложения **I**, найденную по кол-ву выделяющегося N_2. Предложен нерадикальный механизм разложения **I**, включающий в себя изомеризацию обычной *транс*-формы в *цис*-, которая через переходное состояние дает **V**. Изомеризация должна идти со скоростью, близкой с скоростям разложения *цис*-формы и разложения на радикалы. Возможно, что разложение **I** идет как с выделением радикалов, так и нерадикальным путем, причем оба процесса взаимно компенсируются.

В. Л.

57886. Термическое разложение 2,2'-*азо-бис*-изобутиронитрила. Часть I. Продукты реакции. Талат-Эрбен, Байуотер (The thermal decomposition of 2,2'-*azo-bis*-isobutyonitrile Part I. Products of the reaction. Talât-Erben M., Bywater S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3710—3711 (англ.)

При термич. разложении (ТР) 2,2'-*азо-бис*-изобутиронитрила (**I**) образуется сильно поглощающее в УФ-спектре неустойчивое соединение. При максим. конц-ии этого соединения (по данным УФ-спектра) из реакционной смеси после разбавления HCl и водой выделены соответственно N-изобутирил-α-амино-*изо*-масляная к-та (**II**) и N-изобутирил-α-амино-*изо*-бутирамид (**III**). Предположено, что неустойчивое соединение является диметилкетенцианизопропилимином $(CH_3)_2C=C=NC(CH_3)_2CN$ (**IV**), который при гидролизе в мягких условиях последовательно превращается в **III** и **II**. Строение **IV** подтверждено присутствием в ИК-спектре полосы при 4,96 μ (1,2-диеновая группировка) и $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре при 287 *мμ*, что близко к спектру других кетениминов. Образование **IV** объяснено взаимодействием между двумя формами получаемого при ТР **I** цианизопропилового радикала: $(CH_3)_2\dot{C}CN+(CH_3)_2C=C=N\cdot\rightarrow IV$. Таким образом реагирует $^1/_3$ радикалов. $^2/_3$ радикалов взаимодействуют нормальным способом с образованием тетраметилсукционодинитрила. ТР 98 *г* **I** проводили в 700 *мл*

толуола при 80,4° и пропусканием через р-р очищ. N_2. Через 110 мин. при максим. конц-ии **II** р-р быстро охлаждали, экстрагировали 1 н. HCl и водой. Экстракты упаривали при т-ре ниже 50°. Из водн. экстракта выделено 4,7 *г* **III**, т. пл. 190° (из сп.); из кислого экстракта выделено 7,2 *г* **II**, т. пл. 150—151° (из эф.). Гидролиз **II** кипячением с 40%-ной H_2SO_4 дал 80% изомасляной к-ты (**V**), и 72% α-аминоизомасляной к-ты. Для подтверждения строения **II** ее синтезировали двумя способами. 1) Метиловый эфир α-аминоизомасляной к-ты, т. кип. 135—136°, конденсировали с ангидридом **V**, т. кип. 180—183°, продукт нагревали с 2 н. NaOH до его растворения, подкислили и выделили **V**, петр. эфиром экстрагировали дополнительное кол-во **V**, водн. слой упарили и получили 50% **II**. 2) Взаимодействием α-амино-*изо*-бутиронитрила с хлористым изобутирилом и гидролизом продукта р-ции разб. HCl; выход **II** 75%. Приостановлением ТР **I**, как описано выше, и упариванием реакционной смеси получили, наряду с тетраметилсукцинодинитрилом, (т. пл. 168°), масло, которое по данным спектрального анализа содержало **IV**. Е. З.

57887. Стереохимия радикальных реакций присоединения к олефинам. Реакция *цис* и *транс*-2-бутенов с бромтрихлорметаном. С к е л л, В у д у э р т (The stereochemistry of radical-olefin addition reactions. Reactions of *cis-* and *trans*-2-butenes with bromotrichloromethane. S k e l l P h i l i p S., W o o d w o r t h R o b e r t C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4638—4642 (англ.)

При освещении и т-ре 0—25° *цис-* (**I**) и *транс*-(**II**)-бутены присоединяют $BrCCl_3$ со сравнимой скоростью ($\kappa_{цис}/\kappa_{транс}$=2,4) по схеме: $C_4H_8 + \cdot CCl_3 \rightarrow CH_3CH(CCl_3)$-$\dot{C}HCH_3$ (A); (1) A.+$BrCCl_3 \rightarrow CH_3CHBrCH(CCl_3)CH_3$ (**III**)+$\cdot CCl_3$ (2) Показано, что **I** и **II** не изомеризуются в условиях р-ции, но дают одинаковую смесь стереоизомерных **III**, что исключает трехчленную циклич. структуру для радикала $\cdot C_4H_8CCl_3$. На этом основании авторы считают, что присоединение $BrCCl_3$ приводит к диастереомерным ациклич. радикалам, которые затем переходят в идентичную смесь диастереометров со скоростями, определяющими скорость р-ции присоединения. Поскольку **I** и **II** дают одинаковую смесь стереоизомерных **III**, скорость установления равновесия между диастереомерными радикалами должна быть больше скорости р-ции (2) или же один из изомерных радикалов должен реагировать быстрее остальных. С другой стороны скорость р-ции (2) должна быть больше скорости диссоциации $\cdot C_4H_8CCl_3$ на исходные компоненты. На основании рассмотрения действия сил Ван-дер-Ваальса между несвязанными атомами можно заключить, что радикал $\cdot C_4H_8CCl_3$ должен иметь пирамидальную конфигурацию, так как энергия последней на 3—10 *ккал/моль* меньше энергии плоского радикала. Барьер свободного вращения вокруг оси C_{c2}—C_{c3} для пирамидального радикала (3—6 *ккал/моль*) значительно меньше, чем для радикала плоской конфигурации. Авторы указывают на возможность образования ациклич. радикалов (а не трехчленных циклич. переходных комплексов), также и при других радикальных р-циях, в частности, при изомеризации дииод- (или дибром)-этиленов под влиянием атомов J или Br. Приведен ИК-спектр **III**. Л. Б.

57888. Направляющее действие при замещениях в алифатических соединениях. II. Соотношение изомеров, полученных при хлорировании хлористым сульфурилом 1-хлорбутанов и родственных соединений; индуктивный эффект при свободнорадикальном замещении. Б р а у н, А ш (Isomer distribution in the sulfuryl chloride chlorination of the 1-chlorobutanes and related compounds; the inductive effect in free radical substitutions (Directive effects in aliphatic substitutions.). B r o w n H o r b e r t C., A s h A r t h u r B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4019—4024 (англ.)

Для выяснения направляющего действия заместителей при радикальных р-циях было исследовано жидкофазное хлорирование (т-ра 80°±10°) хлористым сульфурилом (**I**) 1-хлорбутана (**II**), 1,1-дихлорбутана (**III**), 1,1,1-трихлорбутана (**IV**), хлорангидрида масляной к-ты (**V**), *н*-пропилацетата (**VI**) и *н*-пропилбензола(**VII**) в присутствии перекиси бензоила (**VIII**). При хлорировании **II** (при **II** : **I**=от 2 до 5) продуктов замещения в положениях 1,2,3 и 4 получалось соответственно 7, 22, 47 и 27%; для **III** аналогично 2, 13, 48 и 37%; для **IV** в положениях 2, 3 и 4—8, 42 и 50%. Преимущественное замещение в положениях, наиболее отдаленных от заместителя, вызвано индуктивным эффектом (ИЭ) заместителей, находящихся в положении 1. ИЭ группы COCl того же порядка, что и группы CCl_3. ИЭ групп уменьшается в порядке: C_6H_5—>CH_3—>H—>$ClCH_2$—>CH_3COO—>Cl_2CH—> Cl_3Si—> HOOC—>Cl_3C—> ClOC—>Cl_2=>Cl_3≡>F_3C—>F_3≡ и является основным фактором, определяющим направляющее действие заместителей при хлорировании алифатич. соединений по радикальному механизму. Опыты проводились с **V**, синтезированным из масляной к-ты и C_6H_5COCl. Чтобы избежать хлорирования **V** по ионному механизму, который приводит к повышенному (до 35%) выходу α-изомера, **I** перегоняли в тщательно очищ. стеклянной аппаратуре, защищенной от проникновения влаги, что привело к уменьшению выхода α-изомера до 3%. Продукты р-ции необходимо быстро перегнать в вакууме, а на колонке разгонять дистиллат, так как при разгонке на колонке непосредственно реакционной смеси, наряду с нормальными продуктами р-ции, образуется хлористый кротонил, благодаря, повидимому, взаимодействию **VIII** с хлорангидридом β-хлормасляной к-ты (**IX**, к-та) (менее вероятно с хлорангидридом α-хлормасляной к-ты (**X**, к-та). При р-ции **I** и **VI** образуется до 30% в-в, кипящих выше монохлоридов и состоящих в основном из сульфонилхлоридов и небольших кол-в полихлоридов. Сульфонилхлориды не влияют на соотношение изомеров хлорпропилацетата, что было показано при фотохлорировании **VI**. При действии **I** на **VII** выход α-изомера составил 50%. Был синтезирован или выделен из продуктов р-ции ряд соединений, которые очищались, тщательным фракционированием (перечисляются т. кип. (испр.), d^{25}, n_D^{25}): **II**, 77,5—78,5/745,—, 1,3995; **III**, 114,8—115,1/752, 1,0797, 1,4305; 1,2-дихлорбутан, 122,6—123,3/743, 1,1118, 1,4425; 1,3-дихлорбутан 133,0—133,2/744, 1,1083, 1,4414; 1,4-дихлорбутан, 154,1—154,2/749, 1,1324, 1,4522; **IV**, 133,1—133,3/750, 1,2242, 1,4483; 1,1,2-трихлорбутан (**XI**), 156,3—156,8/746, 1,2787, 1,4667; 1,1,3-трихлорбутан(**XII**), 153,2—153,8/750, 1,2514, 1,4593; 1,1 4-трихлорбутан, 183,6—183,8/754, 1,2967, 1,4753; 1,1,1,2-тетрахлорбутан (**XIII**), 69,1—69,4/20,0, 1,3952, 1,4812; 1,1,1,3-тетрахлорбутан, 69,5—69,8/20,0, 1,3747, 1,4772; 1,1,1,4-тетрахлорбутан, 86,8—87,1/20,0, 1,4001, 1,4858; 1,1-дихлорбутен-1 (**XIV**), 103,3—103,5/747,—, 1,4465; α-хлормасляный альдегид (**XV**), 106—108/740 (не испр.)—, 1,441; **V**, 101—101,5/745, (не испр.),—, 1,4098; **X**, 51,5—51,7/40,0,—, 1,4410; **IX**, 53,0—53,3/20, 0,—, 1,4477; хлорангидрид γ-хлормасляной к-ты, 71,0—71,2/20,0, —, 1,4597; этиловый эфир **X**, 64,2—64,4/20,0, (не испр.),—, 1,4202; этиловый эфир **IX** 69,9—70,1 20,0, (не испр.),—, 1,4222; **XI** (синтезирован с выходом 58% прибавлением (2 часа) 3,0 моля PCl_5 в 250 *мл* CH_2Cl_2 к 3,0 моля **XV** в 60 *мл* CH_2Cl_2 (10—20°). Через час продукты гидролизовали 2,5 *кг* смеси льда с водой и перегоняли с паром. **XV** синтези-

рован с выходом 78% прибавлением (2 часа) 5,0 моля **I** в 50 *мл* CH_2Cl_2 к р-ру 5,0 моля масляного альдегида в 150 *мл* CH_2Cl_2 при перемешивании (15—25°), через 30 мин. смесь кипятили 5 мин., охлажд. органич. слой отделяли, добавляли 50 *мл* 1,2-дихлорэтана для отгонки последних следов воды в виде азеотропной смеси и 50 *мл симм*-$C_2H_2Cl_4$ для уменьшения разложения продуктов в конце перегонки. **XIV** получали с выходом 79% действием 1 *кг* водн. 20%-ного р-ра NaOH на 646 *г* **XI**. **IV** готовили с выходом 82—94%, пропуская сухой HCl при т-ре от —35 до —20° и сильном перемешивании через р-р 1,0 моля **XIV** и 3—5 *г* $AlCl_3$ в 125 *г* CH_2Cl_2. Для получения **XII** HCl пропускали через 3,0 моля охлажд. кротонового альдегида (10—25°) до увеличения веса смеси на 109,5 *г* (2 часа); образовавшийся β-хлормасляный альдегид тотчас же по каплям прибавляли к 425 *г* PCl_5, смесь медленно нагревали до 100°, охлаждали до 20° и при перемешивании прибавляли к 1,5 *л* охлажд. воды, поддерживая т-ру 40—50°; выход **XII** 47,7%. **XIII** получен с 55%-ным выходом р-цией **XIV** с Cl_2 в темноте при 0°. М. Р.

57889. Направляющее действие при замещениях в алифатических соединениях. III. Фотобромирование разветвленных углеводородов; реакция брома с третичными алкилбромидами в темноте. Р а с с е л л, (Б р а у н The photobromination of branched-chain hydrocarbons; the dark reaction of bromine with tertiary alkyl bromides (Directive effects in aliphatic substitutions. III.). R u s s e l l C l e a n A., B r o w n H e r b e r t C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4025—4030 (англ.)

Исследовано жидкофазное фотобромирование (ФБ) углеводородов (УВ), имеющих не менее одного третичного атома С: изопропилбензола (**I**), 2-метилпентана (**II**), 2,3,3-триметилбутана (**III**), 2,3-диметилбутана (**IV**). Для выяснения механизма образования дибромидов (ДБ) при фотобромировании УВ изучено бромирование в темноте третичного бромистого бутила (**V**), третичного бромистого амила (**VI**), 2-бром-2,3,3-триметилбутана (**VII**), а также 2,3-диметилбутанола-2 (**VIII**). ФБ УВ является весьма селективной р-цией: Br_2 (при 25°, 5 мол. % Br_2) замещает в **I** и **III** только третичный атом Н, в случае всех исследованных УВ не действует на первичный атом Н, а при ФБ **II** замещает третичный атом Н в 36 раз быстрее, чем вторичный атом Н. ФБ УВ, содержащих только третичные и первичные атомы Н, может служить препаративным методом получения третичных бромидов. При ФБ УВ, содержащих вторичный атом Н или два третичных атома Н, образуются ДБ. Уменьшение доли ДБ в продуктах ФБ с понижением т-ры опыта (от 25° до 0°—2°) исключает свободнорадикальный механизм образования ДБ. Перекись дитретичного бутила и HBr не являются катализаторами бромирования **V**. Т-ра кипения головной фракции (и ее масспектрометрич. анализ), полученный кипячением смеси третичного бромистого бутила с SO_2 на колонке эффективностью в 100 теоретич. тарелок, показала, что HBr при этом не образуется. Эти и другие опыты отвергают возможность образования ДБ дегидробромированием **V** в изобутилен с последующим его бромированием в ДБ. Кинетич. опыты показали, что при действии Br_2 в CCl_4 (0°) на **V** относительно постоянна константа скорости третьего порядка, что также исключает возможность течения р-ции через олефины, но согласуется со следующим механизмом р-ции: Br_2 ионизирует **V** и присоединяется $[Br_2 + (CH_3)_2CBr \rightarrow (CH_3)_3C^+ \cdot Br_3^-]$, образуя комплекс, содержащий карбониевый ион в стабильной σ-форме (*А*), которая находится в равновесии с небольшим кол-вом активной π-формой (*Б*); (π — комплекс **V** с *А*). При действии второй молекулы *А* на этот π-комплекс протон вытесняется, образуя ДБ. Действием (1,5 часа) 0,25 моля Br_2 на 1 моль **III** при 80° и освещении получен с выходом 80% (на Br_2) **VII**, т. пл. 149—150° (в запаянном капилляре). Взаимодействием (0°) 1 моля Br_2 и 0,5 моля **I** в CH_2Cl_2 получен 1,2-дибром-2-фенилпропан, выход 74%, т. кип. 120—120,5°/16 *мм*. Прибавлением (6 час.) 0,5 моля Br_2 к 2 молям **IV** при 55° получен 2,3-дибром-2,3-диметилбутан (**IX**), выход 89%, т. пл. 169—171°. ФБ

$$\underset{A}{(CH_3)_3C^+Br_3^-} \rightleftharpoons \underset{Б}{(CH_3)_2C{=}CH_2 \cdot H^+ \cdot Br_3^-}; \quad Br_2 + Б \rightarrow Br^- \; Br^+ \cdot \begin{matrix} CH \\ \| \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} + HBr + Br_2$$

(8 час.) из 2 молей **II** 0,5 моля Br при 60° получено 64 *г* фракции с т. кип. 79—79,5°/140 *мм*, состоящей на 92% из 2-бром-2-метилпентана и на 8% из вторичных бромидов, и 10 *г* фракции с т. кип. 92—92,5°/40 *мм*, содержащей в основном 2,3-дибром-2-метилпентан. Бромированием 0,075 моля **VII** 0,076 моля свежеперегнанного над P_2O_5 Br в 100 *г* CCl_4 при 25° в течение 40 час. было получено 63% дибромида (повидимому, 1,2-дибром-2,3,3-триметилпентана) с т. кип. 88,5—89,5°/10 *мм* и 14% трибромида, т. кип. 107—110°/3 *мм*. Действием 0,25 моля Br на 0,25 моля **VI** в 120 *г* CCl_4 при 25° в течение 40 час. в темноте получен 2,3-дибром-2-метилбутан, содержание в продуктах р-ции 59%, т. кип. 72,5—73°/30 *мм*, n^{20} *D* 1,5095, и 11% трибромида, т. кип. 110—114°/15 *мм*. К 2*М* р-ру 10,2 *г* **VIII** в CCl_4 прибавляли эквивалентное кол-во Br_2. Спустя 60 час. получили 18,2 *г* **IX**, т. пл. 168—169°, и 1 *г* трибромида, т. кип. 140—150°/25 *мм*. 40 *г* **V** и эквимолярное кол-во Br_2 в темноте за 42 часа при 0° дали 1,2-дибром-2-метилпропан, выход 68%, т. кип. 146—149°, и вышекипящие в-ва, в основном трибромиды. М. Р.

57890. Направляющее действие при замещениях в алифатических соединениях. IV. Жидкофазное фотохлорирование и хлорирование хлористым сульфурилом разветвленных углеводородов; влияние строения на относительную реакционноспособность третичных атомов водорода при свободнорадикальном хлорировании. Р а с с е л л, Б р а у н (The liquid phase photochlorination and sulfuryl chloride chlorination of branchedschain hydrocarbons; the effect of structure on the relative reactivities of tertiary hydrogen in free radical chlorinations (Directive effects in aliphatic substitution.), R u s s e l l G l e n A., B r o w n H e r b e r t C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4031—4035 (англ.)

Изучалось влияние строения углеводородов на относительную реакционную способность связи Н — С при воздействии свободного атома хлора в жидкой фазе. Были подвергнуты фотохлорированию (ФХ) углеводороды, содержащие только первичные и третичные С-атомы; изобутан (**I**), 2,3-диметилбутан (**II**), 2, 2, 3-триметилбутан (**III**), 2, 3, 4-триметилпентан (**IV**), а также кумол (**V**). Для сравнения селективности ФХ и действия SO_2Cl_2 (**VI**) **II** и **III** были хлорированы обоими способами. При ФХ **II**, **III** и **IV** получена одна и та же величина для отношения реакционноспособности третичного Н к первичному Н, зависящая от т-ры и при 25° равная 3,4±0,2. Отношение рассчитывалось по данным анализа с введением статистич. поправки на число третичного и первичного Н в молекуле. Для **I** это отношение равно 4,5±0,2 при — 15°. При ФХ **III** (80°) оно равно 3,2, а при действии **VI** на **III** (80°) 7,33. Проверка показала, что хлорсульфурирование при этом отсутствует; а при ФХ **V** при 80° равна 12,8± ± 0,7. Накопление разветвленных групп у третичного С не влияет на реакционноспособность третичного Н к атому Cl. Предполагая, что фактор частоты при действии Cl на третичный и первичный Н почти одинаков, можно рассчитать по полученным данным раз-

ницу в энергиях активации обеих р-ций, которая для III составит 0,6 *ккал/моль*, так как разница в энергиях диссоциации связи С — Н у третичного и первичного атома составляет 7 *ккал/моль*, в переходном состоянии при удалении водорода атомом Cl связь С — Н разрывается лишь на 10%. Различное соотношение изомеров при ФХ и хлорировании VI требует некоторого дополнения предложенного ранее (Kharash M. S., Brown H. C., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2142, 3433; 1940, 62, 925) цепного механизма р-ции VI с углеводородами. Среди стадий развития цепей имеются: $RH + SO_2Cl \cdot \to R\cdot + HCl + SO_2$ (1) и $RH + Cl\cdot \to R\cdot + HCl$ (2). Поскольку $SO_2Cl\cdot$(VII) должен быть менее реакционноспособен и более селективен,чем Cl·; повышение конц-ии VII и реакционноспособности углеводорода благоприятствует р-ции (1). Предположенный механизм подтверждается поведением третичного бутилбензола (VIII), который не хлорировался VI даже при нагревании до 80° в отсутствие р-рителя, но реагировал при кипячении с VI в CCl_4 (80°): разбавление VI р-рителем усиливает диссоциацию VII, благоприятствуя р-ции (2). В отсутствие р-рителя возможность диссоциации VII уменьшается, а р-ция между малореакционноспособными VII и VIII идет медленно и не может конкурировать с р-цией обрыва цепи: $2\ SO_2Cl\cdot \to SO_2Cl_2 + SO_2$. Свободные радикалы и Cl следует рассматривать как электрофильные реагенты, которые должны сильно ассоциироваться с π-электронами ароматич. кольца. Повышенный выход продуктов хлорирования можно частично объяснить тем, что р-ция идет не между V и атомом Cl, а с более селективным реагентом—π-комплексом атома Cl с V. М. Р.

57891. Стереохимия радикальных реакций присоединения. II. Радикальные и ионные реакции присоединения бромистого водорода к 1-бромциклогексену и 1-хлорциклогексену. **Горинг, Симс** (The stereochemistry of radical additions. II. The radical and ionic addition of hydrogen bromide to 1-bromocyclohexene and 1-chlorocyclohexene. Goering Harlan L., Sims Leslie L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3465—3469 (англ.)

Радикальная р-ция присоединения HBr к 1-бромциклогексену (I) и к 1-хлорциклогексену (II) в пентане при УФ-облучении протекает стереоспецифично (*транс*-присоединение) и приводит соответственно к *цис*-1,2-дибромциклогексану (III) и *цис*-1-бром-2-хлорциклогексану (IV), содержащим 0,3% и 0,5% *транс*-изомеров (V и VI соответственно). Таким образом р-ция *транс*-присоединения протекает более чем в 100 раз быстрее р-ции *цис*-присоединения, несмотря на то, что III и IV термодинамич. менее устойчивы, чем V и VI. Структура IV подтверждается сравнением физич. свойств и ИК-спектров IV, VI и 1-бром-1-хлорциклогексана (VII). При дегидрогалоидировании III и IV под влиянием C_2H_5ONa в спирте происходит *транс*-отщепление с образованием II, в то время как V и VI в тех же условиях превращаются в 3-этоксициклогексен (VIII). *Транс*-присоединение HBr к I и II нельзя объяснить образованием π-комплекса (IX), присоединяющего затем атом Br со стороны, противоположной той, на которой расположена молекула HBr, так как ход р-ции I с 0,24 моля HBr не меняется в присутствии 0,68 моля эфира (если допустить существование IX, то следовало ожидать, что в этом случае IX должен образоваться в первую очередь между HBr и эфиром). При проведении р-ции присоединения HBr (0,1 моля) к I (0,072 моля) в пентане в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ и HCl (1 моль) тоже образуется главным образом IV (93%) наряду с небольшим кол-вом VII (7%), что также противоречит предположению о промежуточном возникновении IX. Более вероятно, что радикальная р-ция присоединения HBr к I или II проходит через образование промежуточных радикалов (X) или (XI), в котором аксиальное положение Br при C_2 стабилизуется электростатич. отталкиванием диполей С — Br и С — X. При ионной р-ции присоединения HBr к I или II в среде эфира образуется 1,1-дибромциклогексан (XII) или VII. Скорость ионной р-ции в эфире значительно выше,чем в пентане, что, вероятно, объясняется большей растворимостью HBr в эфире. Ионную р-цию присоединения HBr к I или II удается также осуществить без р-рителя в присутствии $FeCl_3$ (промотирующего ионную р-цию) и дифениламина (XIII), тормозящего радикальную р-цию). К р-ру 123 *г* циклогексена в 600 *мл* $CHCl_3$ добавляют при одновременном пропускании HBr 250 *г* N-бромсукцинимида в 300 *мл* $CHCl_3$, выход VI 62%, т. кип. 76,5—77°/9 *мм*, т. пл. от—19,5 до—18° (из пентана), $n^{25}D$ 1,5173, d_4^{25} 1,479. Радикальную р-цию присоединения HBr к 10 *г* II проводят при 0° или —20° (2 часа) по ранее описанной методике (Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc. 1952, **74**, 3588) Выход IV (неочищ.) 84—88%. т. пл. чистого IV от—7,5 до—5,5° (из пентана), т. кип. 87,5—88°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5238, d_4^{25} 1,508. В тех же условиях I дает III, выход 76—81%, т. пл. 10,0—10,5°, т. кип. 103,8—104,1°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5523, d_4^{25} 1,804. При проведении р-ции с I или II в тех же условиях, но в эфире вместо пентана, единственными продуктами р-ции являются XII и VII. Р-р 10 *г* II и 20 *г* HBr (газ) в 50 *г* эфира и 110 *г* пентана облучают при 20° 12 час. Выделяют неизмененный II (37%) и IV, выход 36%, т. кип. 103—108°/20мм. Р-р 8,4 *г* I, 10 *г* HBr и 0,5 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ в 72 *г* пентана нагревают 2 дня при 85°, выделяют фракцию, состоящую в основном из VII с примесью IV и 1,1-дихлорциклогексана, выход 9%, т. кип. 72—87°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4848, и чистый IV, выход 73%. Кипятят 3,5 часа р-р 6 *г* IV и 0,075 *г* C_2H_5ONa в 40 *мл* абс. C_2H_5OH, выход II 64%. В тех же условиях 6 *г* VI дают VIII, выход 80%, т. кип. 80—82°/62 *мм*, $n^{25}D$ 1,4511. VIII синтезирован также с выходом 45% р-цией 3-бромциклогексена с C_2H_5ONa в абс. спирте (20°, 12 час.). При кипячении с C_2H_5ONa в спирте (1 час) 7 *г* XII образуют I, выход 83%, т. кип. 67—69°/26 *мм*, d_4^{25} 1,5105, а 5,62 *г* VII дают (кипячение 12 час.) II с выходом 69%. Ионную р-цию присоединения HBr к I или II осуществляют 3 методами: а) смесь 0,1 моля I или II и 10 *г* безводн. HBr, 0,1 *г* $FeCl_3$ и 0,1 *г* XIII выдерживают в эвакуированном сосуде ($<10^{-4}$ *мм*) 24 часа при 20°; б) 0,1 моля I или II, 0,3 *г* XIII, 0,2 *г* $FeCl_3$ и 21 *г* безводн. HBr выдерживают 24 часа при 20°; в) через р-р 0,1 моля I или II в 200 *мл* эфира пропускают (0°, 2 часа) безводн. HBr. По методу «а» из 13,4 *г* I получают XII, выход 76%, т. кип. 48—48,5°/0,9 *мм*, т. пл. от—33 до—29,5°, $n^{25}D$ 1,5405, d_4^{25} 1,746. По методу «б» или «в» I превращают в XII с выходом 84%. II превращают по методу «а» в VII, выход 79%, т. кип. 77,5°/17 *мм*, т. пл. от —43 до —41,5°, $n^{25}D$ 1,5093, d_4^{25} 1,454. По методам «б» и «в» из I получают VII с выходом 82 и 79% соответственно. Л. Б.

57892. Механизм реакции моноолефинов с диенофилами. II. Возможность свободно-радикального механизма. **Рондестведт, Уорк** (Mechanism of the reaction of mono-olefins with dienophiles. II. A possible free-radical mechanism. Rondestvedt Chistian S., Jr, Wark Bruce H.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 368—372 (англ.) Высказано предположение, что термич. р-ция оле-

финов, имеющих двойную связь в конце цепи, с малеиновым ангидридом (I) не протекает по радикальному механизму, так как при нагревании до 85—90 аллилбензола с **I** в присутствии перекиси ацетила не образуется ангидрида циннамилянтарной к-ты, тогда как он получается при простом нагревании этих в-в. Сообщение **I** см. РЖХим, 1955, 26071. В. Е.

57893. **Кинетика и механизм присоединения к олефиновым соединениям. Часть I. Перегруппировка, сопровождающаяся присоединением хлорноватистой кислоты к хлористому аллилу. Мари, Причард** (The kinetics and mechanisms of addition to olefinic substances. Part I. Rearrangement accompanying addition of hypochlorous acid to allyl chloride. Mare P. B. D. de la, Pritchard J. G.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3910—3915 (англ.)

С целью выяснения механизма присоединения хлорноватистой к-ты (I) к хлористому аллилу (II) была кинетически изучена каталитич. р-ция между **I** и **II** (меченым Cl^{36}) в сильно разбавленном водн. р-ре ($\sim$0,001 *М* **I**) с катализатором $HClO_4$ (0,01—0,03 *М*) и в присутствии $AgClO_4$ (для уменьшения воздействия свободного хлора). Выяснено, что эта р-ция первого порядка относительно **I**; предполагается, что инициирующими электрофильными реагентами в р-ции являются либо Cl^+, либо H_2OCl^+. Превращением продуктов р-ции щелочью в эпихлоргидрин (**III**) найдено, что в результате р-ции образуется 70% 2,3-дихлорпропанола-1 (**IV**) и 30 1,3-дихлорпропанола-2. Измерением активности **III** показано, что $\sim$ 12% **IV** образуется через карбониевый ион $[ClCH_2\overset{+}{C}HCH_2Cl^{36}]$ путем миграции хлора из положения $C_{(1)}$ в положение $C_{(2)}$. По мнению авторов, бо́льшая часть **IV** получается через несимметричный относительно $\overset{+}{C}_{(2)}$ промежуточный катион. Меченый **II** был получен воздействием на нерадиоактивный **II** $LiCl^{36}$ в ацетоне. Г. К.

57894. **Направление ионного присоединения к олефиновой двойной связи. Сандерсон** (Direction of ionic addition to olefinic double bonds. Sanderson R. T.), Science, 1955, **122**, № 3162, 244 (англ.)

Автор предлагает метод определения главного направления присоединения несимметричных молекул к олефиновой двойной связи, когда это присоединение начинается с присоединения катиона. Катион присоединяется к атому углерода, от которого труднее удалить электрон, за исключением тех случаев, когда этот эффект перекрывается электростатич. силами. Легкость удаления электрона зависит от заряда атомов алкена и природы присоединяющихся групп. Метод основан на изучении распределения зарядов на атомах алкена (ср. РЖХим, 1955, 39505). Основные исключения, не объясняемые методом распределения зарядов, зависят от преобладания электростатич. эффекта на π-электронах, когда непосредственно связанный с C=C-связью атом имеет относительно высокий парц. заряд (напр., присоединение HCl к $CH_2{=}CHCl$ по правилу Марковникова и к $(CH_3)_3Si\text{-}CH{=}CH_2$ против правила Марковникова). В. Т.

57895. **Олефиновая двойная связь и ее характеристика с помощью новых реактивов. Перолд** (Die olefiniese dubbelbinding en sy karakterisering met nuwe reagense. Perold G. W.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, **9**, № 8, 156—158 (бурск.)

Краткий обзор. Рассматриваются природа двойной связи и ее р-ции с N-окисью бензонитрила и диазоуксусным эфиром. Библ. 15 назв. М. В.

57896. **Нуклеофильное замещение в ароматических системах. Гиллис** (Nucleophilic substitution in aromatic systems. Gillis Richard G.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 6, 296—300 (англ.)

Обзор. Библ. 36 назв. М. В.

57897. **Ориентация при ароматическом замещении: теоретическое изучение конкуренции между группами. Матлоу, Уэланд** (Orientation in aromatic substitution: A theoretical study of the competition between groups. Matlow S. L., Wheland G. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3653—3655 (англ.)

Авторы применили к соединениям с двумя или более конкурирующими заместителями метод вычисления ориентации при замещении электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами, разработанный ранее (Wheland G. W., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 900) для монозамещенных бензолов. Из нескольких рядов вычисленных значений параметров δ, характеризующих электроотрицательность атомов, выбирается ряд, представляющийся наиболее удовлетворительным. Мера электроотрицательности положительного азота (δ_N) в нитробензоле (I) принимается положительной и равной мере электроотрицательности электроотрицательного кислорода $\delta_N = \delta_O = 0{,}6$. Атом углерода C_1, связанный с NO_2-группой, будет несколько более электроотрицательным, чем другие C-атомы кольца; $\delta_1 = 0{,}1$. Аналогично оценены другие δ, величины которых должны согласовываться также с наблюдаемыми дипольными моментами в-в. Трактовка может иметь лишь качеств. значение. Приводятся вычисленные из выбранных значений параметров энергии поляризации ΔW в единицах β_0 (β_0 — значение параметра β для двух смежных атомов C в C_6H_6) для 1,3-нитрофенола (**II**), 3-нитротолуола (**III**) и вератрового альдегида (**IV**). Предполагается, что р-ции с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами идут особенно легко в положениях с наименьшими ΔW. Значения ΔW для **II** и **III** показывают, что все типы реагентов предпочтительно должны атаковать положения 2, 4 и 6. ΔW_e (электрофильная ΔW; для **II** в положениях 2, 4 и 6 равна 1,81, 1,80 и 1,83) для **III** 1,62, 1,66 и 1,65. Предсказания предпочтительного замещения положений 2, 4 и 6 **II** и **III** и незамещаемости положения 5 **II** электрофильными реагентами согласуются с фактами. Опытные данные по нуклеофильным реагентам для **II** и радикальным реагентам для **II** и **III** отсутствуют. Для **III** ΔW_N (нуклеофильная ΔW) в положениях 2, 4, 5 и 6 (1,78, 1,78, 1,85 и 1,80) соответствует подтвержденному опытом преобладанию *о*, *п*-ориентации NO_2-группы над *м*-ориентацией CH_3-группы. Нитрование и бромирование **IV** приводят к 6-замещенным в согласии с вычислениями и трактовкой авторов (ΔW_e для положений 2, 5, 6 составляет соответственно 1,69, 2,01 и 1,69). Нитрование и бромирование ванилина и бромирование протокатехового альдегида в положениях 6, бромирование 4-нитровератрола в положении 6 и нитрование в положении 5 не находят удовлетворительного объяснения. И. К.

57898. **S_N-механизм реакций в ароматических соединениях. XII. Миллер** (The S_N mechanism in aromatic compounds. XII. Miller Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 180—181 (англ.)

Изучена кинетика замещения хлора на метоксил в соединениях типа $3{,}5\text{-}(NO_2)_2\text{-}4\text{-}Cl\ C_6H_2C({-}{=}O)X$ (**I**); найдены следующие значения параметров ур-ния Аррениуса (*Е ккал* и lg *B*): X = ONa, 15,5, 9,2; NH_2 15,3, 10,3; OCH_3, 16,5, 11,8; C_6H_5, 14,0, 9,7; для 1-хлор-2,6-динитробензола (**II**), 19,4 11,1. Введение карбонилсодержащего заместителя в молекулу **II** снижает *E* на 4—5 *ккал*; заместители X не сказываются заметным образом на величине lg *B*. При р-ции **I** с CH_3ONa всегда образуются окрашенные в-ва вероятного строения (A). Н. В.

57899. Приближенное вычисление орто-эффекта галоидных заместителей в ароматических системах. Мак-Даниэл, Браун (A quantitative approach to the ortho effects of halogen substituents in aromatic systems. McDaniel Darl H., Brown Herbert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3756—3763 (англ.)

Для оценки величины орто-эффектов (ОЭ), вызываемых алкильными группами и галогенами, авторы использовали методику (Brauch G. E. K., Calvin M., «The theory of organic chemistry», N. Y., 1947, 258), согласно которой существование ОЭ характеризуется отклонением от линейности кривой логарифма константы диссоциации (pK_a) замещ. эталонной к-ты, отложенного по pK_a других соответственно замещ. ароматич. к-т. Прямая линия характеризует обычные полярные эффекты заместителей без учета стерич. факторов. В отличие от Бренч и Кельвина, применявших в качестве эталонной системы фенилборные к-ты, не свободные от специфич. орто-взаимодействий, авторы брали за эталон систему пиридина, позволяющую делать колич. оценку ОЭ, так как в р-ции с протоном замещ. пиридиновые основания почти свободны от таких ОЭ, как эффект поля (ЭП), водородная связь (ВС), стерич. подавление резонанса (Р), стерич. препятствия сольватации, и *о*-заместители в них проявляют лишь обычное полярное действие. Для замещ. бензойных к-т отклонения от линейности ΔpK_a определенные графически из pK_a замещ. пиридинов и бензойных к-т в водн. р-рах при 25°, а также соответствующие изменения свободных энергий диссоциации ($\Delta\Delta F = -2{,}303\,RT\ \Delta pK_a$ *ккал/моль*) составляют: 2-F, 0,0, 0,0; 2-Cl, —0,52, 0,71; 2-Br, —0,64, 0,87; 2-J, —0,79, 1,08; —2-CH_3,—0,44, 0,60; 2-C_2H_5,—0,58, 0,79; 2-*трет*-C_4H_9, —0,95, 1,30; 2-C_6H_5, —0,65, 0,89. Порядок уменьшения ОЭ *трет*-C_4H_9>C_6H_5>C_2H_5>CH_3 и J>Br>Cl>F объясняется уменьшением Р в указанных рядах и свидетельствует о незначительной роли образования ВС между *о*-галогенами и COOH-группами. В фенилборных к-тах бензольное кольцо ослабляет кислотность больше, чем в бензойных к-тах, однако ОЭ 2-Cl-и 2-CH_3-групп не усиливает, но еще более ослабляет кислотность, что объясняется ионизацией не по схеме $C_6H_5B(OH)_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5B(OH)O^- + H_3O^+$, а по ур-нию $C_6H_5B(OH)_2 + 2H_2O \rightleftarrows [C_6H_5B(OH)_3]^- + H_3O^+$. При этом, по мнению авторов, ЭП в ионе [*о*-$XC_6H_4B\cdot(OH)_3$], ослабляющий кислотность, преобладает над Р. В водн. р-рах фенолов ОЭ CH_3- и C_2H_5-групп не проявляется, для галогенов он уменьшается в ряду F > Cl > Br > J, действуя в направлении ослабления кислотности, причем для Br и J отклонений от линейности почти не наблюдается. Эти явления исключают факторы, связанные с размерами заместителей, и объясняются ВС, стабилизирующими недиссоциированные формы фенолов. Подобно фенолам ведут себя *о*-галогенозамещ. тиофенолы. Значения ΔpK_a и $\Delta\Delta F$ при 20° в 48,95%-ном этаноле составляют соответственно для фенолов: 2-Cl, 0,72, —0,98; 2-Br, 0,63, —0,86; 2-J, 0,35, —0,48; для тиофенолов: 2-Cl, 1,33, —1,82; 2-Br, 1,23,—1,68; 2-J, 0,92,—1,26. Приведенные данные считаются доказательством того, что ВС, осуществляемые через S, вопреки прежним воззрениям, прочнее ВС, осуществляемых через O. Это объясняется меньшим валентным углом серы, благоприятствующим сближению H с галогеном, и большим размером атома S, отталкивание которого от атомов галогенов уменьшается благодаря образованию внутренних ВС. Для *о*-замещ. анилинов ΔpK_a и $\Delta\Delta F$ в воде при 25° составляют: 2-F, 1,23, —1,68; 2-Cl, 0,30, —0,41; 2-Br, 0,19,—0,26; 2-J,—0,64, 0,87; 2-CH_3,—0,63, 0,86; 2-*трет*-C_4H_9, —0,87, 1,19; 2-C_6H_5,— 0,50, 0,63. Усиление кислотности *о*-алкильными группами объясняется повышенным ЭП в *о*-замещ. анилиниевом ионе. ОЭ галогенов обусловлен ВС, осуществляемой анилиниевым водородом, и ЭП. В 2-F-анилине преобладает первый фактор, уменьшающий кислотность, в 2-J-анилине — второй, увеличивающий ее. ΔpK_a и $\Delta\Delta F$ для *о*-алкилзамещ. диметиланилинов в 50%-ном этаноле при 20° составляют: 2-CH_3, —0,39, 0,53; 2-*изо*-C_3H_7, —0,37, 0,50; 2-*трет*-C_4H_9,+ 0,37,—0,50. 2-CH_3- и 2-*изо*-C_3H -группы уменьшают кислотность диметиланилиниевого иона, по мнению авторов, вследствие Р. Для *трет*-C_4H_9-группы этот эффект перекрывается ЭП. И. Х.

57900. Механизм прототропии. I. Влияние алкильных (α-метильных) заместителей на скорость S_N2' реакции бензилиден-α-алкилбензиламинов. Перес-Оссорио, Гомес Эррера (Mecanismo de la prototropia. I. Influencia de los sustituyentes alcohilos de la serie α-metilica sobre la velocidad de la reaccion S_N2' en benciliden-α-alcohilbencilaminas. Pérez Ossorio R., Gómez Herrera F.), An. Real soc. española fís. y quím, 1954, **B50**, № 11, 875—886 (исп.; рез. англ.)

Изучено влияние алкильны хзаместителей на скорость таутомерного превращения $C_6H_5CH(R)\text{-}N = CHC_6H_5$ (**I**)$\rightleftarrows C_6H_5C(R){=}NCH_2C_6H_5$. Скорость р-ции падает в ряду $R = CH_3 > CH_3CH_2 > (CH_3)_3C$. Обсуждается связь механизма прототропии с механизмом электрофильного замещения, элиминирования и электрофильного присоединения к двойной связи. Скорость р-ции определялась по потере оптич. активности исходных оптически активных **I**. Оптически активные **I** синтезированы р-цией $C_6H_5CH(R)NH_2$ (**II**) с C_6H_5CHO. Следующие **II** получены из соответствующих кетонов р-цией Лейкарта с последующим разделением рацемата на оптич. изомеры (перечисляются R, время р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, выход %, т. кип. в °C/*мм*, $[\alpha]\,D$): CH_3, 6,185, 53, 184—186/760,+26,07; C_2H_5, 7, 160—170, 59, 200—204/760,+ 5,25; CH $(CH_3)_2$, 6, 185—190, 80, 49/0,5, + 0,26. Из них получены соответствующие **I** (перечисляются R, выход в % т. кип. в °C/*мм*, $[\alpha]\,D$): CH_3, 83, 123/1 —63,73; C_2H_5, 81, 117/0,5,— 43,8; $CH(CH_3)_2$, 77, 143/2,+ 0,26; $C(CH_3)_3$, 72, т. пл. 70,5,+ +3,37. М. В.

57901. Стерические эффекты в реакциях отщепления. Направляющие влияния при мономолекулярных отщеплениях: случай отщепления по правилу Гофмана по реакции E1. Браун, Моритани. (Steric effects of elimination reactions. I. Directive effects in unimolecular eliminations: a case of Hoffmann rule elimination in an E1 reaction. Brown Herbert C., Moritani Ichiro), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3607—3610 (англ.)

При изучении скорости сольволиза *трет*-галоидалкилов показано, что применение 85%-ного по объему водн. *н*-бутилцеллосольва в присутствии триэтаноламина, для нейтр-ции выделяющихся галоидводородных к-т, дает преимущества для колич. выделения и идентификации образующихся олефинов. Сольволиз *трет*-амилбромида, (диметилизопропилкарбинилбромида и диэтилметилкарбинилбромида протекает согласно правилу Зайцева с образованием лишь очень малых кол-в алкенов-1, однако, сольволиз неопентилкарбинилхлорида, -бромида и -иодида приводит к образованию двух продуктов: 2,4,4-триметилпентена-2 (выход 19%) и 2,4,4-триметилпентена-1 (выход 81%), повидимому, согласно правилу Гофмана (ср. РЖХим, 1954, 19743). Авторы объясняют изменение направления р-ции стерич. факторами. Предлагается механизм р-ции через промежуточный карбониевый ион. Показано, что образующиеся олефины не изомеризуются в ходе р-ции. Н. Г.

57902. Стерические эффекты в реакциях отщепления. II. Влияние стерических факторов алкильных заместителей на степень и направление мономолекулярного отщепления при сольволизе *трет*-алкилбромидов. Браун, Накагава (Steric effects in elimination reactions. II. The effect of the steric requirements of alkyl substituents upon the extent and direction of unimolecular elimination in the solvolysis of tertiary alkyl bromides. Brown Herbert C., Nakagawa M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3610-3613 (англ.)

Исследовалась р-ция сольволиза замещ. *трет*-алкилбромидов RCH_2 $CBr(CH_3)_2$ с целью выявления стерич. влияния радикала. Скорость сольволиза сравнительно мало меняется от $R = CH_3$ ($k = 0{,}387$, час$^{-1}$) к C_2H_5 (0,297) и *изо*-C_3H_7 (0,697), но резко возрастает при $R = (CH_3)_3C$ ($k = 4{,}71$, час$^{-1}$). Выход олефинов также возрастает соответственно стерич. влияниям радикалов: $R = CH_3$ (27%), C_2H_5 (32,5%), *изо*-C_3H_7 (46%), $(CH_3)_3C$ (57%). Соотношение 1-олефинов к 2-олефинам меняется в зависимости от взаимодействия групп R и CH_3. Так, при $R = CH_3$ это соотношение равно 0,27; C_2H_5 0,41; *изо*-C_3H_7 0,70; $(CH_3)_3C$ 4,26. Эти факты объясняются протеканием р-ции с образованием ионов карбония и существенным влиянием пространственных препятствий в случае $R = (CH_3)_3C$ на скорость и направление р-ции. Опыты по сольволизу проводились с 0,1—0,25 моля *трет*-бутилбромидов в 85%-ном водн. р-ре *н*-бутилцеллосольва и 0,11—0,27 моля триэтаноламина. Н. Г.

57903. Кинетика основного гидролиза некоторых γ-лактонов и γ-тиолактонов в водном растворе ацетона. Стивенс, Тарбелл (The kinetics of basic hydrolysis of some γ-lactones and γ-thiolactones in aqueous acetone. Stevens Charles M., Tarbell D. Stanley), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 12, 1996—2003 (англ.)

Изучена кинетика щел. гидролиза γ-бутиролактона (I), γ-валеролактона (II), γ-изокапролактона (III), а также γ-бутиротиолактона (IV), γ-валеротиолактона (V) и γ-изокапротиолактона (VI) в водн. 43%-ном (по весу) ацетоне. Измерения производились кондуктометрически. Найдено, что возрастание числа заместителей около С-атома у связи алкил—кислород и алкил—сера мало влияет на разрыв этой связи (энергия активации для **I**—**III** колеблется в пределах 11,4—12,3 *ккал/моль*, для **IV**—**VI** в пределах 12,8—14,2 *ккал/моль*). Повидимому, в лактонах, благодаря циклич. структуре, стерич. влияние заместителей почти не сказывается; этому, по мнению авторов, способствует также относительно фиксированное положение карбонильной группы в кольце. Было также найдено, что присоединение тиоуксусной к-ты (**VII**) к 4-метилпентен-3-овой к-те (24 часа при ~ 20°; 2 часа при 100°) происходит не по правилу Марковникова, давая 4-метил-3-ацетилмеркаптопентановую к-ту (54%, т. кип. 136—139/3 *мм*, n^{20} *D* 1,4892, d_4^{20} 1,1178), которая таким же путем получена и из 4-метилпентен-2-овой к-ты. Для синтеза **III** из этанола, диэтилмалонового эфира и β-метилаллилхлорида был получен диэтил-β-метилаллилмалоновый эфир, выход 75%, т. кип. 94—96°/5 *мм*, n^{20} *D* 1,4340, который кипятился с 25%-ной HCl 1 час при 110—120°; затем после отгонки р-рителя 30 мин. при 160—180°; затем при 195°; выход **III** 92%; т. кип. 74—76°/5—6 *мм*, n^{20} *D* 1,4335, d_4^{20} 1,0122. **IV** был получен взаимодействием **VII** с бутен-3-овой к-той с последующим гидролизом в 4-меркаптобутановую к-ту и лактонизацией ее при медленной перегонке; т. кип. **IV** 56—57°/4 *мм*, n^{20} *D* 1,5240, d_4^{20} 1,1750. **V** получался аналогично **IV** из пентен-3-овой к-ты, т. кип. 70—71/6 *мм*, n^{20} *D* 1,5031, d_4^{20} 1,0962. Для получения **VI** из этилцианацетата и изобутиленсульфида в спирт. р-ре C_2H_5ONa был синтезирован 2-имино-3-карбэтокси-5,5-диметилтиофан, который (выход 45%, т. пл. 53—54°) затем подвергался щел. гидролизу, выделялся при доведении р-ра до pH 1, декарбоксилировался и подвергался циклизации нагреванием при давл. 100 *мм* рт. ст. Г. К.

57904. Гидролиз ацеталей метилвинилкарбинола, фенилвинилкарбинола и α-фенилэтилового спирта. Драмхеллер, Андрюс (The hydrolysis of acetals of methylvinylcarbinol, phenylvinylcarbinol and α-phenylethyl alcohol. Drumheller John D., Andrews Lawrence J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3290—3293 (англ.)

Получены ацеталь метилвинилкарбинола (I), фенилвинилкарбинола (II), α-фенилэтилового спирта (III) и изучен механизм их гидролиза. **I** и **II** образуются при р-ции соответствующего спирта с CH_3CHO без аллильной перегруппировки; образование (—)-**III** и (+)-**III** протекает с сохранением центра асимметрии без обращения конфигурации исходного спирта. Кислотный гидролиз **I** протекает без аллильной перегруппировки; гидролиз (—)-**III** протекает с сохранением асимметрич. центра. При кислотном гидролизе **II** образующийся фенилвинилкарбинол частично изомеризуется в коричный спирт. Таким образом, связь О — алкил при гидролизе этих ацеталей не разрывается и р-ция протекает не через промежуточное образование иона карбония $(R')^+$, а по схеме $RCH(OR)_2 \overset{H^+}{\rightleftarrows} RCH(OR')\overset{+}{O}(R')H \rightarrow R\overset{+}{C}HOR' + R'OH$. К 0,45 моля метилвинилкарбинола и 20 *г* безводн. $CaCl_2$ при охлаждении льдом прибавлено 0,45 моля CH_3CHO и 1 капля насыщ. спирт. HCl. Через три дня при ~ 20° выделен **I**, выход 79%, т. кип. 161,5°/762 *мм*, n^{22} *D* 1,4192, d_4^{22} 0,8455; гидрирование PtO_2 дает ацеталь *втор*-бутилового спирта (выход 90%). **III** получен из 0,59 моля α-фенилэтилового спирта и 0,57 моля CH_3CHO, как описано выше, выход 58%, т. кип. 152,2°/4,6 *мм*, n^{23} *D* 1,5210, d_4^{20} 1,0062, (—)-**III** и (+)-**III** получены аналогично; (—)-**III**, $[\alpha]^{23}$—211,69°, (+)-**III** $[\alpha]^{22}$ + 190,14°. **II** синтезировали так же, как **I**, выход 65%, т. кип. 120°/0,55 *мм*, n^{22} *D* 1,5364, d_4^{22} 1,0217. А. О.

57905. Механизм гидролиза органических фосфатов. III. Ароматические фосфаты. Чанли, Фигсон (The mechanism of the hydrolysis of organic phosphates. III. Aromatic phosphates. Chanley J. D., Feageson Edward), J. Amer. Chem. soc., 1955, **77**, № 15, 4002—4007 (англ.)

Определены скорости гидролиза фенил-(I), *м*-карбоксифенил-(II), *п*-карбоксифенил (III), α-нафтил-(IV), β-нафтил-(V) и 8-карбокси-α-нафтил-(VI) фосфатов при 80 и 70° в интервале pH 1—10. Все эти соединения довольно устойчивы к гидролизу при pH ~ 1, совершенно стойки при pH ⩾ 8 и достигают максим. скорости гидролиза при промежуточных значениях pH. Для **I**—**V** максимум скорости гидролиза лежит при pH 3—4, для **VI** максимум сдвинут к pH 5,5. Ссылаясь на соображения, приведенные в прежних работах (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4347; а также часть II, РЖХим. 1954, 49694), авторы полагают, что гидролиз соединений, не содержащих карбоксильной группы (**I**, **IV**, **V**), идет через моно-ион фосфорного эфира, а соединений, содержащих карбоксильную группу (**II**, **III**, **VI**),— как через моно-, так и через ди-ион. Для пер-

вого случая $k_{набл.} = k_1 M_1$, для второго $k_{набл.} = k_1 M_1 + k_2 M_2$, где M_1 и M_2 — молярные доли моно- и ди-иона. Гидролиз **VI** идет почти нацело через ди-ион. Авторы полагают, что гидролиз **I—V** протекает путем атаки H_2O и образования переходного комплекса (А). Скорость гидролиза определяется двумя несовпадающими факторами — отталкиванием диполя H_2O и противодействием рызрыву связи O — P. Отличия в поведении соединений **II**, **III** объясняются индуктивным эффектом карбоксильной группы. Особенности гидролиза **VI** авторы приписывают образованию промежуточного комплекса (Б). Относительно малую скорость гидролиза **VI** они относят за счет трудности образования 7-членного кольца. Высокое значение ΔS для гидролиза **VI** является результатом затруднения вращения карбоксильной группы в комплексе, что аналогично случаю ранее изученного 1-карбокси-β-нафтилфосфата. Определены первые, вторые и третьи константы электролитич. диссоциации соединений **I—VI** по значениям pH при 26°±1° и ионной силе $\mu = 0{,}1$. Значения pK_2, pK_2 и pK_3 составляют последовательно для соединений: **I** 1,00, 5,88; —**II** 0,85; 3,91; 5,90; **III** 0,88; 4,2; 5,9;. . **IV** 0,97; 5,85;—**V** 1,28; 5,83; 6,57;...**VI** 0,97; 4,08; 6,57. ΔH (*ккал/моль*) и ΔS *кал* (энтр. ед.) вычислены для соединений **I**, **IV** и **V** при pH 3,82—3,85, для **II**, **III** и **VI** при pH 2,31—2,34 и 4,80—4,84 и составляют последовательно: **I** 28,4;+0,9;... **II** 27,3; —1,4; 27,1;—2,6;... **III** 27,7;+0,9; 26,8,—3,1;... **IV** 30; +4,1;... **V** 28,9;...+5,5... **VI** 30,4,+5,0; 30,3;+10,6. **I** получен гидролизом 46,6 *г* фенилфосфородихлоридата в 170 *мл* $CHCl_3$ и 8 *г* H_2O, 2—3 дня, ~20°; выход 20 *г*; т. пл. 100—101° из $CHCl_3$; **IV** — по Friedman and Seligman (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 624), т. пл. 157—158°, из смеси C_6H_6 и ацетона **V**, т. пл. 177—178° (из смеси $CHCl_3$ и ацетона). **III** получен гидролизом 4-ClOC-C_6H_4 — $OPOCl_2$; выход 90%, т. пл. 193° (разл.); **II** — из 3-ClOC — C_6H_4 — $OPOCl_2$; выход 90%, т. пл. (193,5°, разл.); **VI** получен из нафтостирила, подвергнутого гидролизу, диазотированию. Полученный 8-карбокси-α-нафтол (7,5 *г*) — обработан 13 *г* PCl_5; выход **VI** 6,3 *г*, т. пл. 173—176°. Кипячение 5,0 *г* **VI** в 30 *мл* ацетона + 0,5 *мл* H_2O дает 3 *г* тригидрата; т. пл. 176—179°. Г. П.

57906. Изучение кинетики деалкилирования эфиров фосфорной, фосфористой и фосфиновой кислот. Часть I. Деалкилирование бромистым водородом в эфире. Кук, Джеррард (Kinetic studies on the dealkylation of esters of phosphorous, phosphoric, and phosphonic acid. Part I. Dealkylation by hydrogen bromide in ether. Cooke V. F. G., Gerrard W.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1978—1982 (англ.)

Изучалась кинетика деалкилирования некоторых эфиров фосфорных к-т посредством HBr при 25° с целью выяснения механизма деалкилирования и условий приготовления эфиров. Определялось кол-во HBr по ходу р-ции. Разработан математич. метод определения констант скоростей k_1 и k_2 двух конкурирующих последовательных р-ций: $OPR'(OR)_2 + HBr \rightarrow OPR'(OR)OH + RBr$ (1) и $OPR'(OR)OH + HBr \rightarrow OPR'(OH)_2 + RBr$ (2) для случая $k_1 > 10k_2$. Получены следующие значения $k \cdot 10^4$ и $k_2 \cdot 10^5$ (*л/моль·сек*) для эфиров: $HPO(OC_2H_5)_2$ (**I**) 4,59; 3,47; $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$ (**II**) 4,32; 2,53; *н*-$C_8H_{17}PO(OC_2H_5)_2$ (**III**) 4,38; 1,27; $CH_3CH(C_6H_5)PO(OC_2H_5)_2$ 3,22; 1,36; $CH_3COPO(OC_2H_5)_2$ (**IV**) 1,41; 6,77; $C_2H_5PO(OC_3H_7$-*н*$)_2$ 3,67; 1,27; $C_2H_5PO(OC_3H_7$-*изо*$)_2$ 0,960; 0,898; $(C_2H_5O)_3PO$ 9,02; 7,13. Замена водорода в **I** на этил или *н*-октил более значительно сказывается на k_2, чем на k_1. Отношение k_1/k_2 равно для **II** 17,2, для **III**—34. Таким образом, степень деалкилирования этих эфиров ограничена и это дает возможность получения этим методом кислых эфиров. Для **IV** $k_1/k_2 = 2{,}1$ и выход кислого эфира должен быть очень мал А. Р.

57907. Галоидирование ароматических соединений. Робертсон (Aromatic halogenation. Robertson P. W.), Sci. Progr., 1955, **43**, № 171, 418—433 (англ.)

Обзор. Рассмотрены современные представления о механизме галоидирования, кинетика мол. и ионного галоидирования, влияние строения соединений на скорость р-ции, а также указаны р-ции, протекающие с замещением функциональных групп на атомы галоида. Библ. 73 назв. С. С.

57908. Реакции галоидов с металлическими солями жирных кислот. IV. Опыты по изучению механизма реакции. Маэкава (脂肪酸金屬鹽とハロゲンとの反應. 第4報. 反應機構に關する二，三の實驗について. 前川悦朗), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists. Soc. Japan, 1954, **3**, № 4, 154—157 (япон.)

57909. Изучение щелочной перегруппировки хлорфенантрахинонов с помощью C^{14}. Отт, Смит (A carbon-14 tracer study of the alkaline rearrangement of chlorophenanthraquinones. Ott Donald G., Smith Grant Gill), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2325—2329 (англ.)

Изучена перегруппировка (II) 2- и 3-хлорфенантрахинонов-9-C^{14} (**I** и **II**) соответственно в 2-и 3-хлорфлуореноны (**III**), а также 7-хлорфенантрахинона-9-C^{14} (**IV** в 2-хлорфлуоренон и фенантрахинона-9-C^{14} (**V**) в флуоренон-9-C^{14}. Р-ция проводилась в водн. 8,5%-ном KOH при 85°. Для ускорения II **II** был введен диоксан. Процент миграции замещ. колец в щел. среде при II для **I**, **II**, **IV** и **V** найден соответственно 83,1%, 66,8%, 79,8% и 52,1%. Изотопный эффект для **I** и **IV** равен 1,12±0,03, в случае **V** 1,09±0,01. По мнению авторов, механизм II определяется не миграционной способностью арильных групп, а легкостью подхода иона OH^- к той карбоксильной группе, которая имеет меньшую электронную плотность. Для синтеза **I** 2-метил-4-хлорбифенил превращался под действием SO_2Cl_2 в присутствии перекиси бензоила в 2-хлорметил-4-хлорбифенил, выход 85%, т. кип. 118°/10,4 *мм*, т. пл. 38—41°. Затем из последнего через Mg-органич. соединение действием $C^{14}O_2$ получалась 2-фенил-5-хлор-α-толуиловая-(карбоксил-C^{14}) к-та, выход 75%, т. пл. 113—114° (из бзл.-лигр.) Эта к-та растворялась в горячем $(CH_3CO)_2O$ и обрабатывалась р-ром $ZnCl_2$ в горячей CH_3COOH к-те. Образующийся при этом 2-хлор-9-фенантрилацетат (-9-C^{14}) (выход 83°, т. пл. 110—111,5°) при воздействии на него CrO_3 превращался в **I**, выход 80%, т. пл. 240—241°. **II** получался аналогично **I** из 2-хлорметил-5-хлорбифенила (выход 83%, т. кип. 127—128°/0,8 *мм*), через 2-фенил-4-хлор-α-толуиловую-(карбоксил-C^{14}) к-ту (выход 32%, т. пл. 127—129°, из бзл.) и 3-хлор-9-фенилтриацетат(-9-C^{14}) выход 46%, т. пл. 114—116°. Из последнего получен **II** с выходом 65%, т. пл. 259—260° (из лед. CH_3COOH). Для получения **IV** действием *n*-магнийбром-хлорбензола на 2-метилциклогексанон получен 1-*n*-хлорфенил 2-метилциклогексанол, а из него действием HCOOH — 1-*n*-хлорфенил-2-метилциклогексен, выход 66%, т. кип. 88°/0,28 *мм*, $n^{25}D$ 1,5616 d^{25} 1,136. Последний, при кипячении хлоранилом, в ксилоле превращался в 2-метил-4'-хлорбифенил, выход 43%, т. кип. 98—100°/0,45 *мм*, $n^{20}D$ 1,5917, d^{25} 1,120. Далее синтез проводился как в случае получения **I** через 2-хлорметил-4'-хлорбифенил, выход 84%, т. кип. 121—125°/0,45 *мм*, т. пл. 48—49°; 2-*n*-хлорфенил-α-толуиловая-(карбоксил-C^{14}) к-та, выход 68%, т. пл. 148,5—149°; 7-хлор-фенантрилацетат-(9-C^{14}), выход 66°, т. пл. 132—132,5°; из последнего получен **IV**, выход 67%, т. пл. 240—241° (из CH_3COOH)-**V** был получен аналогично **III** через 2-хлорметилби.

фенил, выход 87%, т. кип. 107—109°/0,55 *мм*; *о*-фенил-α-толуиловую-(карбоксил-C^{14}) к-ту, выход 69%, т. пл. 114—115° (из бзл.-лигр.); 9-фенантрилацетат-(9-C^{14}), выход 71%, т. пл. 74—75° (из CH_3OH); из последнего получен V, выход 50%, т. пл. 202—204° (из CH_3COOH) в виде $BaCO_3$. Попытка синтеза 5-хлорфенантрахинона циклизацией 2-*о*-хлорфенил-α-толуиловой к-ты не увенчалась успехом. Г. К.

57910. Отсутствие перегруппировки при бромировании *втор*-бутилового спирта. Шульцин (Absence of rearrangement in the bromination of *sec*-butyl alcohol. Shulcin A. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2338—2339 (англ.)

Показано, что при бромировании бутанола-2-(1-C^{14}) (I) посредством PBr_3 образуется главным образом 2-бромбутан-(1-C^{14}) (II) и менее 3% 2-бромбутана-(4-C^{14}) (III). Эти данные указывают на невероятность участия в процессе бромирования I этиленпротониевых ионов, так как в случае возникновения последних следовало бы ожидать образования смеси примерно равных кол-в II и III. Отсутствие перегруппировки установлено путем деградации I и II + III до CHJ_3 и определения радиоактивности продуктов расщепления. Л. Б.

57911. О механизме реакции Фриса. Гереч, Виндхольц (Über den Mechanismus der Fries-Reaktion. Gerecs Árpád, Windholz Márta), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 414—415 (нем.)

Установлено, что р-ция Фриса (РФ) катализируется протонами и, по мнению авторов, проходит по схеме:

$$[C_6H_5O(\rightarrow H)C(R) = O \rightarrow AlCl_3]^+(A) \rightarrow C_6H_5O(H) \rightarrow AlCl_3 + [COR]^+ \rightarrow AlCl_2OC_6H_4COR + HCl + H^+$$

Однако изменение конц-ии протонов в некоторых случаях оказывает существенное влияние при пара-перегруппировке (ПП) и лишь малое влияние при орто-перегруппировке (ОП). Это говорит о различии механизмов ПП и ОП в таких случаях. ОП проходит внутримолекулярно тогда, когда эфирный кислород является достаточно сильным акцептором протонов, что зависит от характера остатка R в ацильной группе и состояния *о*-углерода ароматич. кольца. Внутримолекулярная ОП протекает через промежуточные комплексы А и (Б). Эти выводы о механизме РФ сделаны на основании проведения р-ции с тимилацетатом (I), 2-нитрофенилацетатом, *м*-крезилацетатом (II) (ПП) и 3-нитрофенилацетатом (ОП) при нагревании без р-рителя или в среде чистого нитробензола и нитробензола, насыщ. на холоду HCl. Во всех случаях замечено ускоряющее действие HCl на ход РФ. Замедляющее действие на РФ оказывает присутствие ионизованных комплексов $Na^+(AlCl_4)^-$ и $[C_5H_5NH]^+AlCl_4$, которые подавляют диссоциацию HCl, что изучено на примерах ПП **I** и **II**, ОП *м*-крезилпропионата (**III**), ОП и ПП α-нафтилацетата (**IV**). $Na^+(AlCl_4)^-$ замедляет в большей степени р-цию ПП **II**, чем ОП **III**. Это указывает, по мнению авторов, на внутримолекулярный характер ОП в этом случае. Подтверждение этому получено при ОП и ПП **IV**, когда выход продукта ОП удалось повысить с 9 до 20% в присутствии $Na^+(AlCl_4)^-$. З. П.

57912. Молекулярные перегруппировки и внутримолекулярное окисление — восстановление. Изомеризация альдегидов и кетонов. Данилов С. Н. В сб.: Реакции и методы исследования орган. соединений, кн. 4, М., Госхимиздат, 1956, 159—319

Подробный обзор. Библ. 415 назв. М. В.

57913. Механизм перегруппировки Вагнера — Меервейна. Гаскойн (The mechanism of the Wagner — Meerwein rearrangement. Gascoigne J. A.), Perfum. and Essent. Oil. Rec., 1954, **45**, № 6, 192—197 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв. М. В.

57914. Влияние комплексообразования на направление и скорость реакций органической химии. Тронов Б. В., Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 64—90

Влияние комплексообразования на скорость и направление органич. р-ций рассмотрено на примере нитрования ароматич. соединений, алкилирования и ацилирования под влиянием $AlCl_3$, галоидирования ароматич. соединений, дегалогенирования органич. в-в йодистыми солями, араминирования ароматич. оксипроизводных в присутствии комплексообразующих катализаторов. Библ. 29 назв. М. В.

57915. Роль галоидалкоголятов алюминия при восстановлении по методу Меервейна — Пондорфа — Верли. I. Изменения скорости реакции и константы равновесия при восстановлении в присутствии галоидалкоголятов алюминия. Гал, Токар, Шимоньи (Aluminium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein — Ponndorf — Verley-redukciónál. I. Gál György, Tokár Géza, Simonyi István), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 9, 268—274 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 3—4, 421—429 (англ.; рез. русс.)

Установлено, что при р-ции получения алкоголятов Al в присутствии галоидозамещ. углеводородов, последние претерпевают, под действием водорода в момент выделения, частичное, а в некоторых случаях (напр., $CHBr_3$) полное восстановительное дегалогенирование. Действие образующегося галоидоводорода приводит к образованию диалкоксигалогенидов Al, общей ф-лы $XAl(OR)_2$ (**I**). Найдено, что скорость восстановления оксосоединений методом Меервейна — Панндорфа — Верли можно увеличить заменой 20—35%-ного изопропилата Al (**II**), применяемого в качестве восстановителя, на **I** (X = Cl, R = *изо*-C_3H_7) (**Ia**). При этом процесс восстановления можно вести при более низкой т-ре, избегая тем самым побочных р-ций. 1 моль Al-фольги обрабатывают р-ром 1 *г* $HgCl_2$ в 500 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH. Нагревают до кипения на водяной бане. Добавляют по каплям 0,55 моля сухого CCl_4 (который при этом восстанавливается до CH_2Cl_2). После начала р-ции необходимо немедленно прекратить нагревание и охлаждать льдом. При охлаждении выпадает **Ia**, выход 72—75%, т. пл. 170—172° (разл.). Аналогично получены **I** (X = Br) и **I** (X = J). Влияние добавок **Ia** к **II** на скорость восстановления изучена на примере бензоина (**III**), *dl*-камфоры (**IV**), фурфурола (**V**), циклогексанона (**VI**) и ди-*н*-пропилкетона (**VII**). В случае **III** и **IV** скорость р-ции измерялась по кол-ву образовавшегося ацетона. Процент превращения **III** в присутствии **II** при 50° за 7 час. составлял 74,5, а в присутствии $^2/_3$ **II** и $^1/_3$ **Ia** в тех же условиях 85,6. Для **IV** с одновременной отгонкой ацетона (через 5 час. при т-ре на колонке 83°) процент превращения соответственно 82,5 и 92,1. Процент превращения в присутствии **II** (первая цифра) и с добавкой **Ia** к **II** (вторая цифра) составлял за 3 часа для **V** — 90 и 95,5; для **VI** — 97,4 и 99,0; для **VII**—89,4 и 98,1. Действие **II** объясняется более высокой по сравнению с **I** электрофильностью молекулы **II**, способствующей образованию координационного комплекса с оксосоединением. Г. Б.

57916. Об α-оксимеркаптанах. Сообщение VII. О механизме образования 2,5-диметил-2,5-диокси-1,4-дитиана. Хаберль, Грасс (Über den Mechanismus der Bildung des 2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-1,4-dithians. VII. Mitteilung über α-Oxomercaptane. Haberl R., Grass F.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 4, 599—603 (нем.)

При перегонке р-ра 2,5-диметил-2,5-диокси-1,4-дитиана (I) в тяжелой воде (содержание D_2O 89,75%) происходит размыкание цикла с образованием в дистиллате ацетонилмеркаптана (II), в котором водород SH-группы частично замещается на D. Последующая циклизация (в приемнике) дейтерированного II дает высокоплавкую форму I (т. пл. 136—138°), содержащую OD-группы. Наличие OD-групп, доказанное ИК-спектрами дейтерированного I, свидетельствует о том, что циклизация проходит по схеме, в которой участвует кетонная форма II. Циклизация енольных форм

2 $CH_2SH(D)$ / $COCH_3$ → $CH_3—C(—O^-)—CH_2—SH(D)$ / (D)HS——$CH_2—C(—O^-)CH_3$ → CH_3, OH(D), S, S, CH_3, (D)HO

II исключается, так как полученный I должен был бы содержать D, связанный с углеродом. Сдвиг частот OD-связей в сторону более длинных волн доказывает существование H- или D-мостиков между O и S атомами. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 35109. С. В.

57917. Реакция присоединения к пиридиновым кольцам. I. Иодистый 1-метилпиридиний. Косоуэр (Additions to pyridinium Rings. I. 1-Methylpyridinium Iodide. Kosower Edward M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3883—3885 (англ.)

Для доказательства присоединения J^- к пиридиновому кольцу исследован УФ-спектр водн. р-ров иодистого 1-метилпиридиния (I). Стойкие и воспроизводимые УФ-спектры были получены при использовании в качестве р-рителя $9{,}36 \cdot 10^{-3}$ н. водн. р-ра $Na_2S_2O_3$ в интервале конц-ии I 0,00637—0,637 *M*. УФ-спектр I

Iа Iб Iв

имеет два максимум 2588А (ε-4830) и 2266 А (ε-13,500). При предположении, что закон Бера соблюдается для каждого из компонентов р-ции I $\rightleftarrows C_5H_5\overset{+}{N}—CH_3 + J^-$ правило аддитивности оптич. плотностей выражается ур-нием $D = \varepsilon_A C_A + \varepsilon_B \cdot C_B + \varepsilon_I \cdot C_I$ (1), где D — оптич. плотность р-ров, A — ион 1-метилпиридиния, B — ион иода (1). Константа равновесия $K = C_I/C_A \cdot C_B$; $C_A = C_B = C_{II}$ (2); $C_I = KC^2_{II}$; $\varepsilon_A + \varepsilon_B = \varepsilon_{II}$ (3); $D = \varepsilon_{II} \cdot C_{II} + K_{\varepsilon_I} \cdot C^2_{II}$ (4); $D/C_{II} = \varepsilon_{II} + K_{\varepsilon_I} \cdot C_{II}$ (5). В случае присутствия в смеси иона $S_2O_3^{=}$ (X^-) и предположения о взаимодействии между ионом $S_2O_3^{=}$ и A, ур-ние (4) принимает вид $D/C_{II} = \varepsilon_{II} + \varepsilon_X \cdot C_X/C_{II} + K_X \cdot \varepsilon_{IIX} \cdot C_X + K\varepsilon_I C_{II}$ (6), где K_X — константа равновесия р-ции между X и A, εII_X — коэфф. абсорбции для формы, образующейся из A и X^-. При небольших значениях εII_X, когда $C_X \leqslant C_{II}$, второй член в ур-нии (6) незначителен и им можно пренебречь и $D/C_{II} = \varepsilon_{II} + K_X \varepsilon_{IIX} C_X + K\varepsilon_I C_{II}$ (7). Второй член в ур-нии (7) постоянен при определенной длине волн и при постоянной C_X, поэтому в этих условиях и само ур-ние (7) является линейным. Измерение УФ-спектров I в водн. р-ре $Na_2S_2O_3$ в области $\lambda = 3800 — 2760$ А подтверждает линейную зависимость между D и квадратом кон-ции I. На этом основании предполагается, что р-ция протекает с присоединением иода к пиридиновому кольцу с образованием продукта присоединения строения (Iа) либо, возможно, (Iб) или (Iв). В. Я.

57918. Реакционная способность *п*-нитротолуола и *п*-нитрофенилуксусной кислоты в щелочных растворах. Цурута, Фуэно, Фурукава (Reactivity of *p*-nitrotoluene and-*p*-nitrophenylacetic acid in alkali solutions. Tsuruta Teiji, Fueno Takayuki, Furukawa Jun i), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3265—3268 (англ.)

Сделана попытка изучить механизм окислительной конденсации *п*-нитротолуола (I) и *п*-нитрофенилуксусной к-ты (II) в щел. р-ре в присутствии окислителей. Р-ция протекает с образованием производных дибензила и стильбена и некоторых других продуктов окисления. Скорость поглощения O_2 в водн. и метанольных р-рах пропорциональна конц-ии нитросоединения и средней ионной активности щелочи (в воде) или квадрату ее (в CH_3OH); между скоростью абсорбции и парц. давлением O_2 установлена линейная связь. Предложена схема механизма р-ции, по которой *п*-нитросоединение превращается вначале в соль типа (n-$O_2NC_6H_4CHX$)K, затем образуются бензильные радикалы типа n-ONC_6H_4CHX (II), n-$O_2NC_6H_4CHX$ (III) (X=H или COOK), соединяющиеся в производные дибензила. Последние аналогично дают производные стильбена. Образующиеся, наряду с II и III, радикалы $KO^{\cdot}$; $K_2O^{\cdot}$ и $O^{\cdot}$; действуя на р-ритель и реагирующие в-ва, дают разные побочные продукты окисления электрометрич. методом. Определены средние относительные ионные активности KOH, NaOH и $NaOCH_3$ в интервале конц-ий 1—6 в CH_3OH при 25°. К. Х.

57919. Некоторые неклассические виды окисления органических соединений иодной кислотой. Флёри (Quelques aspects non classiques de l'action oxydante de l'acide periodique sur les composés organiques. Fleury Paul), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1126—1135 (франц.)

Сделаны некоторые обобщения, касающиеся р-ций окисления органич. соединений иодной к-той (I). «Классич.» считается р-ция окисления α-гликолей: $> C(OH) — C(OH) < + I \rightarrow\ > CO + > CO + H_2O$. *транс*-Расположение OH-групп затрудняет окисление циклич. α-гликолей. α-Оксиальдегиды и α-оксикислоты тоже, но медленнее, чем α-гликоли, окисляются иодной к-той. При изображении CO-группы в виде гидрата эти р-ции приводятся к «классич.» виду. Смежная со спиртовым гидроксилом альдегидная группа образует муравьиную к-ту, карбоксильная — CO_2. В случае щавелевой к-ты р-ция практически не идет. При окислении гликолевой к-ты имеют место две р-ции: 1) $CH_2OH—COOH + O \rightarrow HCHO + CO_2 + H_2O$, 2) $CH_2OH — COOH + 2O \rightarrow HCOOH + CO_2 + H_2O$. 1 — «классич.», 2 — «неклассич.», поскольку она связана с дополнительным окислением («сверхокислением»). К «неклассическим» причисляется р-ция окисления малоновой к-ты (II), в которой нельзя найти группировки $> C(OH) — C(OH) <$. Для этого случая допускается, что II сначала окисляется в тартроновую к-ту, на которую действует избыток I, образуя конечные продукты по «классич.» схеме. Аналогично понимается окисление ацетилуксусной к-ты, щавелевоуксусной к-ты и дигитоксозы. Во всех этих случаях «сверхокисление» связано с последующим «классич.» окислением и не идет изолированно. Разобраны различные случаи и даны схемы «сверхокисления». Скорость р-ции и кол-во I вступающего в р-цию, различным образом зависит от pH среды. Свет ускоряет «сверхокисление», но не действует на «классич. р-цию». М. Л.

57920 К. Теоретическая органическая химия. Херманс (Theoretical organic chemistry. Hermans Petrus Hendrik. Elsevier, 1954, 520pp., 79 ill., 9. 75), (англ.)

57921 Д. К изучению оловоорганических соединений с помощью спектров комбинационного рассеяния света. Оссенбринк (Beiträge zur Kenntnis zinnorganischer Verbindungen auf Grund ramanspektro-

graphischen Untersuchungen. O s s e n b r i n k Friedrich-Wilhelm. Diss., Phil. F., Köln, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 7, 497 (нем.)

См. также: Строение органич. соед. 57145, 57201, 57202, 57204, 57211, 57212, 57224—57226, 57228—57232, 57239, 57240, 57245, 57247—57253, 57256, 57257, 57260, 57286, 57288-57290, 57296, 57299, 57300, 57304, 57305, 57311, 57314, 57334 59389. Механизм и кинетика р-ций 57512, 57513, 57516, 57517, 57519—57524, 57527—57532, 57546—57549, 57551, 57576, 57582, 57585, 57944, 57945, 58282—58289, 58292, 58294—58296, 58306, 58309, 58310, 59263; 17040Бх

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

57922. Электролитическое восстановление кетогруппы до метиленовой группы в алифатических соединениях. С у о н н (Electrolytic reduction of keto groups to methylene groups in aliphatic compounds. S w a n n Sherlock, Jr), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1955, **2**, № 1, 6—11 (англ.)

Обзор. Библ. 52 назв. И. Ц.

57923. Исследование в области алленовых углеводородов. I. Приготовление некоторых различных типов этих углеводородов. Б е р т р а н (Étude des carbures allèniques. I[er] mémoire: préparation de quelques types différents de ces carbures. B e r t r a n d M.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 461—464 (франц.)

Ацетиленовые спирты 3-метилпентин-1-ол-3 (**I**), 3,5-диметилгексин-1-ол-3 (**II**), 1-этинилциклогексанол, 3,4-диметилпентин-1-ол-3, гексин-1-ол-3 (**III**) и нонин-1-ол-3 (**IV**), полученные конденсацией C_2H_2 с соответствующими альдегидами и кетонами, превращены действием PBr_3 в монобромпроизводные и далее отщеплением HBr сплавом Cu-Zn по Гинзбургу (Ж. общ. химии, 1945, **15**, 442—445) в алленовые углеводороды 3-метилпентадиен-1,2 (**V**), 3,5-диметилгексадиен-1,2 (**VI**), 3,4-диметилпентадиен-1,2 (**VII**), пентаметиленаллен (**VII**), гексадиен-1,2 (**IX**) и нонадиен-1,2 (**X**). 2 моля **I** в пиридине добавляют при охлаждении по каплям в р-р 200 *г* PBr_3 в эфире и перемешивают 2 часа. После промывки водой и высушивания эфир отгоняют в вакууме, остаток кипятят со сплавом Cu-Zn (в виде суспензии в 410 *мл* сп.), полученным из 130 *г* Zn (Hennion, Sheehan, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1964), разгоняют и получают 68 *г* **V**, выход 41%, т. кип. 70—70,5°, $n^{20}D$ 1,4320, d_4^{20} 0,716. Из 1,3 моля **II** получают аналогично 40% **VI**, $n^{20}D$ 1,4410, d_4^{20} 0,7435 (образует азеотропную смесь со сп.). Выход **VII** 35%, $n^{20}D$ 1,4560, d_4^{20} 0,751. Выход **VIII** 15%, $n^{20}D$ 1,4910, d_4^{20} 0,8503. Из 1,5 моля **III**, PBr_3 и 116 *г* суспензии сплава в 260 *мл* спирта получают 51% **IX**, т. кип. 74,5—75°, $n^{20}D$ 1,4280, d_4^{20} 0,716. Из **IV** получено 55% **X**, $n^{20}D$ 1,4433, d_4^{20} 0,7581. Б. М.

57924. О конденсации дигалоидгидринов пинаконов с хлористым аллилом в присутствии магния. П е т р о в А. Д., Ш е б а н о в а М. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1982—1986

Ранее описанная (Докл. АН СССР, 1952, **84**, 72) конденсация дигалоидгидринов пинаконов с хлористым аллилом (**I**) и Mg с целью подавления побочной р-ции дегидрогалоидирования проведена при —20°. 100 *г* 3,4-диметил-3,4-дихлоргексана (**II**), полученного по описанному методу (см. ссылку), и 150 *г* **I** в эфире прибавляют по каплям к 48 *г* Mg, нагревают до кипения для начала р-ции, затем охлаждают до —20° и продолжают прибавление смеси **I** и **II**, смесь разлагают р-ром NH_4Cl, после обычной обработки и перегонки над Na получают 4,5,6-триметилоктадиен-1,5 (**III**), выход 38%, т. кип. 178—180°, $n^{20}D$ 1,4560, d_4^{20} 0,802, и 4,5-диметил-4,5-диэтилоктан (**IV**), выход 10%, т. кип. 210—215, $n^{20}D$ 1,4620, d_4^{20} 0,818. По мнению авторов, **III** образуется в результате аллильной перегруппировки. Строение **III** доказывают окислением ~1%-ным р-ром $KMnO_4$ до метилэтилкетона, HCOOH и β-ацетилмасляной к-ты. Аналогичное окисление **IV** дает HCOOH и, вероятно, 5,6-эпокси-2,3-диметил-2,3-диэтилэнантовую к-ту. При гидрировании **IV** над скелетным Ni при 190° и 200 *ат* получают в-во, т. кип. 216—218°, т. заст. ниже—80°, $n^{20}D$ 1,4440, d_4^{20} 0,798. Аналогично **I** при конденсации 1 моля 2,3-диметил-2,3-дибромбутана (получен из пинакогидрата и HBr-газа, т. пл. 168—169° (разл.)) с 2 молями **II** получают наряду с диаллилом и 2,3-диметилбутеном-2 смесь 4,4,5,5-тетраметилоктадиена-1,7 (**V**), выход 12%, и 2,3-диметил-2,3-диэтоксибутана (**VI**), выход 88%, т. кип. 145—147°, $n^{20}D$ 1,4390, d_4^{20} 0,845. Строение полученных в-в доказано окислением аналогично **III** до HCOOH и двухосновной к-ты состава $C_{10}H_{18}O_4$; при этом окисляется только небольшая часть смеси; при гидрировании смеси над скелетным Ni при 170° и 165 *ат* получают в-во, т. кип. 148—149°, $n^{20}D$ 1,4180, d_4^{20} 0,823; разделить смесь фракционированием или хроматографией не удалось. Применение 8-кратного избытка **II** подавляет образование **VI**, а на выход **V** не влияет. При замене **II** на бромистый аллил выход смеси **V** и **VI** уменьшается втрое. В. Е.

57925. Исследования в области сопряженных систем. LX. Реакции винилэтилацетилена с третичным хлористым и бромистым бутилами. П е т р о в А. А., Л э э т с К. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 407—411

При взаимодействии $C_2H_5C{\equiv}CCHCH_2$ (**I**) с $(CH_3)_3CX$ (**II**) (**а** X = Cl, **б** X = Br) образуется $C_2H_5CX{=}C{=}{=}CHCH_2C(CH_3)_3$ (**III**); таким образом, присоединение **II** к **I** происходит иначе, чем HX. Строение **III** доказано озонированием **IIIа** и **IIIб** до C_2H_5COOH и $(CH_3)_3CCH_2COOH$ и р-цией со спирт. KOH. 0,32 моля **IIа** и 0,64 моля **I** в присутствии смеси 3 *г* $ZnCl_2$, 0,3 моля конц. HCl и 0,3 *г* гидрохинона (46 суток) дают 8,2 *г* **IIIа**, т. кип. 72—73°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4737, d_4^{20} 0,9028, 2,5 *г* в-ва состава $C_{16}H_{25}Cl$, т. кип. 110—115°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5013, d_4^{20} 0,9485, и 1,5 *г* в-ва состава $C_{22}H_{33}Cl$, т. кип. 145—155°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5153, d_4^{20} 0,9850. Аналогично из 0,33 моля **IIб** и 0,66 моля **I** в присутствии смеси 4,6 *г* $ZnBr_2$, 0,2 *г* конц. HBr и 0,2 *г* гидрохинона (49 суток) получено 11 *г* **IIIб**, т. кип. 86—88°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4973, d_4^{20} 1,1178. При нагревании 0,2866 *г* **IIIб** отщепляется 31% брома. Сообщение LIX см. РЖХим, 1956, 54452. Е. Ц.

57926. О превращениях 2,3,3-триметилпентанола-4. М е щ е р я к о в А. П., П е т р о в а Л. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 6, 1057—1062

Дегидратацией пинаколинового спирта над 20% $ZnCl_2$, нанесенного на пемзу, при 200—220° и объемной скорости 0,2 час$^{-1}$ получен тетраметилэтилен (**I**), выход 60%, т. кип. 70—73°, $n^{20}D$ 1,4050, d_4^{20} 0,7067. Из 35 *г* **I** и 42,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $ZnCl_2$ (8 час., 20—30°) (Кондаков И. Л., ЖРХО, 1894, **26**, 232) синтезирован 2,3,3-триметилпентен-1-он-4 (**II**), выход 25 *г*, т. кип. 145—150°, $n^{20}D$ 1,4321, d_4^{20} 0,8541; семикарбазон, т. пл. 150—152°. Проведение р-ции при 0° повышает выход **II** до 69,3%. 50 *г* **II** гидрировали в присутствии 15% Ni-катализатора + 15% Al_2O_3 при 200° и давл. H_2 100—120 *ат*, при разгонке выделено 40 *мл*

2,3,3-триметилпентанола-4 (**III**), т. кип. 164—166,5°, $n^{20}D$ 1,4381, d_4^{20} 0,8557. При гидрировании **III** аналогично **II** (280—290°) получена смесь 2,3,4-триметилпентана и 2,3,3-триметилпентана (**IV**), т. кип. 113,8—114,8°, $n^{20}D$ 1,4060 d_4^{20} 0,7218. Гидрированием **III** при 280—290° и 100—120 *ат* над Ni на селикагеле получен 2,3-диметилбутан, т. кип. 56—58°, $n^{20}D$ 1,3950. Строение **IV** доказано встречным синтезом. Смесь **I** и α-метил-α-изопропилэтилена обрабатывают HCl при ~ 20° в течение 2 час., получают 2-хлор-2,3-диметилбутан (**V**), т. кип. 108—110°, $n^{20}D$ 1,4168, d_4^{20} 0,8781. Взаимодействие 180 *г* **V** с C_2H_5MgCl (из 36 *г* Mg и 96 *г* C_2H_5Cl) в 800 *мл* эфира приводит к образованию 2,3,3-триметилпентена, выход 28%, т. кип. 114—114,5°, и **IV**, $n^{20}D$ 1,4073, d_4^{20} 0,7275. К смеси 25 *г* **III**, 6 *г* Mg и 50 *г* абс. эфира добавляют р-р 27,3 *г* CH_3COCl в 50 *мл* абс. эфира, через 1 час (0°) р-р нагревают (40—50°, 2 часа), выход ацетата **III** 58,6%, т. кип. 65—67°, $n^{20}D$ 1,4259, d_4^{20} 0,8821. Пиролизом ацетата **III** (430—450°, скорость подачи 25 *мл/час*) получены 2,3,3-триметилпентен-4,2,3,4-триметилпентен-4 и CH_3COOH, образование которых доказано окислением продуктов р-ции 2%-ным р-ром $KMnO_4$ до α,α,β-триметилмасляной к-ты, HCOOH и 2,3-диметилпентанона-3. Для сравнения из триметилэтилена и $(CH_3CO)_2O$ синтезирован 2,3-диметилпентен-2-он-4, последующим гидрированием над 5% Pt при ~ 20° превращенный в 2,5-диметилпентанон-4, т. кип. 133—135°, $n^{20}D$ 1,4087, d_4^{20} 0,8273; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 94—95°. К. В.

57927. Окисление селенистым ангидридом II. Спирты различного строения. Колонж, Ремермье (Oxydation par l'anhydride sélénieux. II.— Alcools de constitutions diverses. Colonge Jean, Reymermier Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 188—194 (франц.)

В развитие предыдущих исследований (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 50645) изучено окисление с помощью SeO_2 спиртов различного строения. При этом из $(CH_3)_2C=CHCHOHCH_2CH_3$ (**I**), $(CH_3)_2C=CHCHOH(CH_2)_3CH_3$ (**II**), $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CHOHCH_3$ (**III**) и $(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$(**IV**) соответственно получают $HOCH_2C(CH_3)$-$CHCHOHCH_2CH_3$ (**V**), $(HOCH_2C(CH_3)=CHCHOH(CH_2)_3CH_3$(**VI**),$HOCH_2C(CH_3)=CH(CH_2)_2CHOHCH_3$ (**VII**). и $HOCH_2C(CH_3)=CH(CH_2)_2$-$CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ (**VIII**) При окислении $CH_2=C(CH_3)CH_2CHOHCH_3$ (**IX**) и $CH_2=C(CH_3)CH_2CHOHCH_2CH_3$ (**X**) образуются смеси изомеров: из **IX** — $CH_2=C(CH_3)CHOHCHOHCH_3$ (**XI**) и $HOCH_2C(=CH_2)CH_2CHOHCH_3$ (**XII**), а из **X** — $CH_2=C(CH_3)CHOHCHOHCH_2CH_3$ (**XIII**) и $HOCH_2C(=CH_2)CH_2CHOHCH_2CH_3$ (**XIV**). Циклогексенол (**XV**) окисляется, давая смесь *цис*- и *транс*-циклогексен-2-диолов-1,4 (**XVI**); из α-терпинеола (**XVII**) получают *n*-ментен-1-диол-6,8 (**XVIII**) и из изопулегола (**XIX**) — *n*-ментен-8-диол-3,4 (**XX**). Из 2-метилгексен-2-она-4 (Gilman, Nelson, Rec. Trav. Chim. P. B., 1936, 55, 518; Cason, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2078) (выход 81%, т. кип. 145—147°/754 *мм*, d_4^{25} 0,865, $n^{25}D$ 1,4452) и 2-метилоктен-2-она-4 (выход 85%, т. кип. 80°/15 *мм*, d_4^{19} 0,857, $n^{19}D$ 1,4525, семикарбазон, т. пл. 104° (из разб. CH_3OH)) восстановлением по Меервейну-Понндорфу получают соответственно **I** (выход 83%, т. кип. 63—65°/22 *мм*, d_4^{25} 0,837, $n^{25}D$ 1,4380) и **II** (выход 88%, т. кип. 85—87°/13 *мм*, d_4^{20} 0,883, $n^{20}D$ 1,4438). **I** и **II** ацетилируют CH_3COCl в пиридине при 20°. Выход ацетата **I** 82%, т. кип. 55—58°/13 *мм*, d_4^{24} 0,872, $n^{24}D$ 1,4238. Выход ацетата **II** 83%, т. кип. 89/13 *мм*, d_4^{22} 0,878, $n^{22}D$ 1,4339. **III** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa, выход ацетата **III** 92%, т. кип. 83—84°/15 *мм*, $d_4^{25,5}$ 0,884, $n^{25,5}D$ 1,4310. К смеси 63 *г* ацетата **I**, 40 *мл* CH_3COOH, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 50° постепенно прибавляют 22 *г* SeO_2, нагревают до 90—95°, выдерживают 8 час. при 90—95°, возврат ацетата **I** 26 *г*, выход $CH_3COOCH_2C(CH_3)=CHCH(OCOCH_3)CH_2CH_3$ 30%, т. кип. 125—130°/12 *мм*, d_4^{20} 1,036, $n^{20}D$ 1,4541. Т. кип. **V** 135—138°/12 *мм*, d_4^{20} 0,998, $n^{20}D$ 1,4752. Гидрированием **V** над скелетным Ni получают 2-метилгександиол-1,4, т. кип. 135—138°/12 *мм*, d_4^{20} 0,939, $n^{20}D$ 1,450; ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 106° (разб. сп.). 50 *г* ацетата-**II**, 40 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ окисляют 15 *г* SeO_2 (7 час., 90—95°), возврат ацетата **II** 15 *г*, выход $CH_3COOCH_2C(CH_3)=CHCH(OCOCH\ )(CH_2)_3CH_3$ 30%, т. кип. 140—145°/13 *мм*, d_4^{22} 1,006, $n^{22}D$ 1,4501. Т. кип. **VI** 148—150°/13 *мм*, d_4^{23} 0,958, $n^{23}D$ 1,4750; гидрированием **VI** получают 2-метилоктандиол-1,4, т. кип. 148—150°/13 *мм*, d_4^{21} 0,923, $n^{21}D$ 1,4550. 260 *г* ацетата **III** в 160 *мл* $(CH_3CO)_2O$ окисляют 83 *г* SeO_2 (8 час., кипячение), возврат ацетата **III** 60 *г*, выход $CH_3COOCH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_2CH(OCOCH_3)$-$CH_3$ 45%, т. кип. 144—148°/15 *мм*, d_4^{25} 1,000, $n^{25}D$ 1,4470. Т. кип. **VII** 143—146°/16 *мм*, d_4^{26} 0,975, $n^{26}D$ 1,4736; т. пл. дифенилуретана 101° (разб. CH_3OH). 2-метилгептандиол-1,6, т. кип. 141—145°/15 *мм*, d_4^{25} 0,954, $n^{25}D$ 1,4540, т. пл. дифенилуретана 104° (разб. сп.). 234 *г* цитронеллилацетата (**XXI**) в 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ окисляют 73 *г* SeO_2 (3 часа, кипячение), возврат **XXI** 67 *г*, выход $CH_3COOCH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_2CH(CH_3)$-$CH_2CH_2OCOCH_3$ (неочищ.) 50%, т. кип. 171—173°/15 *мм*, d_4^{25} 0,991, $n^{25}D$ 1,4527. Т. кип. **VIII** 170—171°/15 *мм*, d_4^{25} 0,963, $n^{25}D$ 1,4758, т. пл. дифенилуретана 110° (из 90%-ного сп.). 2,6-диметилоктандиол-1,8, т. кип. 170—171°/15 *мм*, d_4^{20} 0,921, $n^{20}D$ 1,4594, т. пл. дифенилуретана 76° (из петр. эф.+ $CH_3C_6H_5$). Из 240 *г* 2-метилпентандиола-2,4 (Ballard, Hohn, Williams, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5734) синтезируют **IX**, выход 118 *г*, т. кип. 129—133°/750 *мм*. Выход ацетата **IX** с $(CH_3CO)_2O$) 85%, т. кип. 145—147°/745 *мм*, d_4^{22} 0,865, $n^{22}D$ 1,4184. К 35 *г* Mg в 500 *мл* эфира прибавляют за 2 часа смесь 56 *г* пропаналя, 100 *г* металлилхлорида, 500 *мл* эфира (активация добавлением $CH_2=CHCH_2Br$), выход **X** 83%, т. кип. 63°/30 *мм*, d_4^{22} 0,836, $n^{22}D$ 1,4384. Т. кип. ацетата **X** 73°/30 *мм*, 165°/760 *мм*, d_4^{22} 0,878, $n^{22}D$ 1,4218. 213 *г* ацетата **IX** и 150 *мл* $(CH\ CO)_2O$ кипятят 4 часа с 75 *г* SeO_2 Возврат 69 *г* ацетата **IX**, выход $CH_2=C(CH_3)CH(OCOCH_3)CH(OCOCH_3)CH_3$ 54 *г*, т. кип. 96—100°/11 *мм*, d_4^{19} 1,025, $n^{19}D$ 1,4381; выход $CH_3COOCH_2C(=CH_2)CH_2CH(OCOCH_3)CH_3$ 46 *г*, т. кип. 110—112°/11 *мм*, d_4^{19} 1,040, $n^{19}D$ 1,4440. Выход **XI** 17%, т. кип. 94—98°/11 *мм*, d_4^{21} 0,998, $n^{21}D$ 1,4628; 2-метилпентандиол-3,4, т. кип. 95°/11 *мм*, d_4^{20} 0,954, $n^{20}D$ 1,4420. Выход **XII** 16%, т. кип. 118—120°/11 *мм*, d_4^{20} 1,015, $n^{20}D$ 1,4729; 2-метилпентандиол-1,4 (**XXII**), т. кип. 118—120°/11 *мм*, d_4^{21} 0,957, $n^{21}D$ 1,4481. Ди-*n*-нитробензоат-**XXII**, т. пл. 83° (из петр. эф.+ эф.). Перегонкой **XXII** над H_3PO_4 получают 2,4-диметилтетрагидрофуран, т. кип. 99°/750 *мм*, d_4^{20} 0,842, $n^{20}D$

1,4105. 185 *г* ацетата **X** в 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 5 час. с 65,7 *г* SeO_2. Выделяют: 60 *г* ацетата **X** и $CH_2{=}C$-$(CH_3)CH(OCOCH_3)CH(OCOCH_3)CH_2CH_3$, выход 35 *г*, т. кип. 108—110°/10 *мм*, d_4^{21} 1,010, $n^{21}D$ 1,4419, и $(CH_3COOCH_2C({=}CH_2)CH_2CH(OCOCH_3)CH_2CH_3$, выход 30 *г*, т. кип. 118—120°/10 *мм*, d_4^{21} 1,021, $n^{21}D$ 1,4461. Выход **XIII** 16%, т. кип. 108—110°/10 *мм*, d_4^{22} 0,977, $n^{22}D$ 1,4653; 2-метилгександиол-3,4, т. пл. 149° (из петр. эф.). Выход **XIV** 14%, т. кип. 120—122°/10 *мм*, d_4^{22} 0,984, $n^{22}D$ 1,4708; 2-метилгександиол-1,4, т. кип. 120—122°/10 *мм*, d_4^{22} 0,943, $n^{22}D$ 1,4505; ди-*п*-нитробензоат, т. пл. 103°. 2-циклогексенил-1-ацетат (**XXIII**) получают по Guillemonat (Ann. Chim., 1939, **11**, 142), выход 26%, т. кип. 67—70°/16 *мм*, d_4^{25} 1,002, $n^{25}D$ 1,4597. Из 150 *г* (+)-**XVII**, $[\alpha]^{20}D$ + 96,4°, 2,5 *г* 85%-ной H_3PO_4 и 150 *г* $(CH_3CO)_2O$ (4 часа, 36°, затем 12 час., 20°) получают α-терпенилацетат (**XXIV**), выход 89%, т. кип. 104—106°/12 *мм*, d_4^{20} 0,967, $n^{20}D$ 1,4660, $[\alpha]^{20}D$ + 69,3°. Из **XIX**, т. кип. 87—88°/10 *мм*, d_4^{20} 0,915, $n^{20}D$ 1,4719, $[\alpha]^{20}D$ — 4°, и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa получают изопулегилацетат (**XXV**), выход 88%, т. кип. 96—98°/10 *мм*, d_1^{20} 0,939, $n^{20}D$ 1,4571, $[\alpha]^{20}D$ —3,37°. 92 *г* **XXIII** и 70 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 8 час. с 36,4 *г* SeO_2, возврат **XXIV** 28 *г*. Выход диацетата циклогексен-2-диола-1,4 34%, т. кип. 130—135°/16 *мм*, d_4^{19} 1,225, $n^{19}D$ 1,4689. Т. кип. **XVI** 144—145°/12 *мм*, $d_4^{23,5}$ 1,124, $n^{19}D$ 1,5120. Гидрированием **XVI** получают циклогександиол-1,4, т. пл. 103,5° (из ацетона), содержащий ~60% *транс*-формы. Дробной кристаллизацией из ацетона выделяют *транс*-изомер, т. пл. 139°, и *цис*-изомер, т. пл. 102°. 97,5 *г* **XXIV**, 90 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 28 *г* SeO_2 кипятят 3 часа, возврат **XXIV** 29 *г*, выход диацетата **XVIII** 37%, т. кип. 147—149°/12 *мм*, $d_4^{22,5}$ 1,036, $n^{22,5}D$ 1,4690, $[\alpha]^{20}D$ — 18,13°. Т. пл. **XVIII** 132° (из разб. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 3,56°. **XVIII** кипятят с 10%-ной $(COOH)_2$, получают пинол, т. кип. 148—152°/10 *мм*, d_4^{22} 0,953, $n^{22}D$ 1,4715. Гидрированием **XVIII** получают *п*-ментандиол-2,8, т. пл. 121° (из воды), $[\alpha]^{20}D$+3,58°. 196 *г* **XXV** и 170 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят с 50 *г* SeO_2 4 часа, возврат **XXV** 52 *г*, выход диацетата *п*-ментен-8(9)-диола-3,4 35%, т. кип. 142—144°/11 *мм*, $d_4^{25,5}$ 1,031, $n^{25,5}D$ 1,4650, $[\alpha]^{20}D$ — 15° Т. пл **XX** 98° (из петр. эф. + бзл.), $[\alpha]^{21}D$ — 29,18°. **XX** гидрируют, получают *цис*-*п*-ментандиол-3,4 (**XXVI**), т. пл 77° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 38,49°, 17 *г* **XXVI** и 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4 кипятят 0,5 часа, выделяют *l*-изоментон, выход 65%, т. кип. 107°/30 *мм* $d_4^{2,55}$ 0,905, $n^{25,5}D$ 1,4544, $[\alpha]^{22}D$ — 7,20°. Е. К.

57928. Окисление селенистым ангидридом. III. Ароматические углеводороды с этиленовой связью в боковой цепи. Эфиры фенолов с этиленовой связью в боковой цепи и этиленовые алифатические кислоты. Колонж, Ремермье (Oxydation par l'anhydride sélénieux. III. Hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale éthylénique Ethers phénoliques á chaine latérale éthylénique et acides aliphatiques éthyléniques. Colonge Jean, Reymermier Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 195—198 (франц.)

В развитие предыдущих исследований (сообщение II см. пред. реф с помощью SeO_2 окислен ряд соединений с двойными связями. Из $C_6H_5CH{=}CHCH_3$ (**I**) и *п*-$CH_3C_6H_4CH{=}CHCH_3$ (**II**) получают соответственно $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$(**III**) и *п*-$CH_3C_6H_4CH{=}CHCH_2OH$(**IV**). Анетол (**V**) и *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH{=}CH_2$ (**VI**) окисляют соответственно в 1-анизилпропандиол-1,2 (**VII**) и *п*-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCH_2OH$ (**VIII**). Возможно, в условиях опыта окислителем является $(CH_3COO)_4Se$. Кротоновая к-та (**IX**) дает *транс*-γ-оксикротоновую к-ту (**X**), а $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$(**XI**)—$HOCH_2C(CH_3){=}CHCOOH$(**XII**). При окислении $CH_2{=}CH(CH_2)_8COOC_2H_5$ (**XIII**) получают смесь $CH_2{=}CHCHOH(CH_2)_7COOH$ (**XIV**) и $HOCH_2CH{=}CH(CH_2)$- COOH(**XV**). Во всех случаях окисление ведут в среде $(CH_3CO)_2O$, при этом образуются ацетильные производные, омыляя которые, выделяют соответствующие оксисоединения. 90 *г* **I**, 70 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 38 *г* SeO_2 кипятят 5 час. (возврат **I** 25 *г*), выход 27%, т. кип. 140—141°/12 *мм*, $n^{23}D$ 1,5385, d_4^{23} 1,059; **III**, т. пл. 32°; фенилуретан **III**, т. пл. 92° (из разб CH_3OH). 68 *г* **II**, 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 26 *г* SeO_2 кипятят 4 часа, выход *п*-ацетата **IV** 29%, т. кип. 150—152°/15 *мм*, $n^{23}D$ 1,5313, d_4^{23} 1,048; **IV**, т. пл. 51° (из петр. эф.). 148 *г* **V**, 130 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 55,5 *г* SeO_2 кипятят 8 час., выход диацетата **VII** 20%, т. кип. 179—183°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4980, d_4^{20} 1,124, т. пл **VII** 111° (из бзл.). 170 *г* **VI**, 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 58 *г* SeO_2 кипятят 5 час. (возврат **VI** 50 *г*), выход ацетата **VIII** 30%, т. кип. 166—168°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,5528, d_4^{25} 1,099; т. пл. **VIII** 77° (из бзл.). 30 *г* **IX** (*транс*), 50 *мл* CH_3COOH, 19,4 *г* SeO_2 кипятят 5 час., возврат **IX** 9,5 *г*, выход ацетата **X** 30%, т. пл. 98° (из петр. эф.+эф.), последний омыляют водн. р-ром K_2CO_3, выход **X** 61%, т. пл. 109° (из $CH_3COOC_2H_5$). 100 *г* **XI**, 100 *мл* CH_3COOH, 56 *г* SeO_2 кипятят 4 часа, возврат **XI** 30 *г*, выход $OCH_2C(CH_3){=}CHCO$ 18,3%, т. кип. 110—112°/12 *мм*, $n^{24}D$ 1,4722, d_4^{24} 1,119, выход ацетата **XII** 21,5%, т. кип. 156—160°/12 *мм*, т. пл. 52° (из петр. эф.). Кипячением ацетата **XII** с р-ром соды выделяют **XII**, выход 58%, т. пл. 108° (из бзл.). 63 *г* **XIII**, 20 *мл* CH_3COOH, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 16,6 *г* SeO_2 кипятят 8 час. Повторной разгонкой выделяют ацетат **XIV**, выход 18,7%, т. кип. 171—173°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4465, d_4^{25} 0,972, и ацетат **XV**, выход 12,5%, т. кип. 179—181°/11 *мм*, $n^2 D$ 1,4510, d_4^{25} 0,979, т. пл. **XIV** ~+4°. Каталитич. гидрированием **XIV** получают ундеканол-9-овую к-ту, т. пл. 38° (из $CHCl_3$ + петр. эф.), т. пл. **XV** 20—29°. При гидрировании **XV** выделяют ундеканол-11-овую к-ту, т. пл. 66,5° (из бзл.). Е. К.

57929. О синтезе первичных спиртов. Шуйкин Н. И., Тулупов В. А., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 12, 93—94

Для повышения выхода первичных спиртов взаимодействием CH_2O и RMgX сконструирован деполимеризатор триоксиметилена с электрообогревом, позволяющий вводить в р-цию CH_2O в виде мономера. Получены спирты (приведены исходный галоидный алкил, спирт, выход в %): C_4H_9Br, *н*-$C_5H_{11}OH$, 77,8; $C_6H_{11}Cl$ (*цикло*), циклогексилкарбинол, 78,7, $n^{20}D$ 1,466, d_4^{20} 0,934; $C_6H_{11}CH_2Cl$ (*цикло*), β-циклогексилэтанол, 68,2, $n^{20}D$ 1,4641, d_4^{20} 0,9308 И. Ц.

57930. Электролитическое окисление ацетиленовых спиртов. Вольф (Die elektrolytische Oxydation von Alkinolen. Wolf Viktor), Chem. Ber., 1954, **87**, № 5, 668—676 (нем.)

Изучено электролитич. окисление ацетиленовых спиртов, при котором первичные спирты (ПС) дают ацетиленовые к-ты (АК), вторичные спирты (ВС) — ацетиленовые кетоны. Электролиз проводят в приборе с диафрагмой, электродное пространство сверху покрыто стеклянной пластинкой с отверстиями, в которые поме-

щают холодильник с мешалкой у анода и холодильник у катода. Выход АК выше в случае применения анода из PbO вместо анода из Pt; катод — Cu, N или Pt, т-ра р-ции $\leqslant$ 8—9°, конц-ия ПС не выше 10%, ВС не выше 25%. ПС окисляются в АК в широком интервале плотностей тока, ВС дают кетоны при малых плотностях тока (ПТ). В анодное пространство помещают 50 *г* 96% $CH \equiv CCH_2OH$ (I) и 550 *г* 15% H_2SO_4, катодное пространство также заполняют 15%-ной H_2SO_4. Силу тока (СТ) 4 *а*, напряжение 3,2 *в* поддерживают 26,9 часа, анодную жидкость фильтруют, добавляют NaCl, 22 часа экстрагируют эфиром. Выход пропиоловой к-ты 76,1%. Аналогично из 25 *г* бутин-2-диола-1,4 в 510 *г* воды и 90 *г* конц. H_2SO_4 при ПТ 0,03*а*/*см*^{2}, СТ 3*а*, при кол-ве электричества (КЭ) 79, 75 *а*/*час*, получают ацетиленкарбоновую к-ту, выход 73,9%. В прибор, защищенный от света, помещают 10 *г* гексадиин-2,4-диола-1,6 в 500 *г* 3%-ной H_2SO_4 (СТ 1 *а*, ПТ 0,01 *а*/*см*^{2}, КЭ 19,5*а*/*час*), экстрагируют эфиром в темноте 5 час., после высушивания фильтруют, разбавляют 5-кратным кол-вом петр. эфира. Выход дигидрата диацетилендикарбоновой к-ты 8,15%, т-ра разл. 150°. Электролиз 35 *г* бутин-1-ола-3 в 500 *г* 7%-ной H_2SO_4 при ПТ 0,03*а*/*см*^{2}, СТ3*а*, КЭ 8 *а*/*час*, дает бутин-1-он-3, выход 50%, т. кип. 83,5—86°, устойчив Если при окислении I (25 *г* в 550 *г* 15%-ной H_2SO_4, СТ 0,5 *а*, ПТ 0,05 *а*/*см*^{2}, длительность р-ции 47 час. 45 мин.) не включать холодильник у катода, а все выделяющиеся газы собирать при —78°/20 *мм*, отгоняется пропаргиловый альдегид, выход 16,3%, т. кип. 53—58°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 122,5—123,5°. И. М.

57931. Реакции эфиров азотной кислоты. II. Реакции с гидразином. Мерроу, Ван-Дола (Reactions of nitrate esters. II. Reactions with hydrazine. Merrow Raymond T., Van Dolah Robert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4522—4525 (англ.)

Изучена р-ция N_2H_4 с простейшими эфирами HNO_3 при обычной т-ре без катализаторов. Установлено, что первичные алифатич нитраты (этил-, *н*-бутил-, изоамил-) при дос аточно большой конц-ии N_2H_4 подвергаются главным образом восстановлению с образованием N_2, N_2O, NH_3, HN_3, NO_2^-, NO_3^-, алкилированных гидразинов, спирта и следов альдегида. *Трет*-бутилнитрат дает изобутилен, H_2NNHNO_2 и следы алкилированного N_2H_4. Бензилнитрат преимущественно подвергается р-ции обмена с образованием смеси бензилгидразинов и бензальдибензилгидразина. Продукты р-ции определялись спектрофотометрически, сравнением УФ-спектров продуктов р-ции с УФ-спектрами искусств. смесей. Газообразные продукты определялись масспектрографически. Предложен механизм р-ции восстановления. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 49521. Е. А.

57932. Ацетилен и его производные. XI. Конденсация в паровой фазе ацетальдегида в присутствии окисей и гидроокисей различных металлов. Нодзу, Кунитика, Ока, Кусуносэ (アセチレンとその誘導體に關する研究.第11報.種々の金屬酸化物および水酸化物によるアセトアルデヒドの氣相縮合・野津龍三郎，國近三吾，岡信三郎，楠瀬國夫），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 12, 914—916 (япон.)

Изучена конденсация CH_3CHO в паровой фазе с образованием $CH_3CH{=}CHCHO$ (I) в присутствии различных катализаторов: окисей металлов (Cu, Zn, Al, Ti, Zr, Sn, As, Pb, Bi, Mn) или гидроокисей (Mg, Ca, Cr, Fe или Ni), при различных т-рах (170—260°) и скорости пропускания CH_3CHO 50—200 *г*/*л* в час в течение 7 час. Наиболее благоприятные катализаторы AlO(OH), TiO_2, ZnO или ZnO(30%) на кизельгуре при 26°. Максим. выход I ~ 74% наблюдался при использовании TiO_2 (200°). Применение H_2SnO_3 или H_2ZrO_3 приводит к образованию также некоторого кол-ва этилацетата и CH_3COOH.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 793. Katsuya Inoya.

57933. Аутоокисление α,β-ненасыщенных кетонов. Хокинс (Autoxidation of αβ-unsaturated ketones. Hawkins E. G. E.), J. Chem. Soc., 1955, Sept. 3288—3290 (англ.)

Окись мезитила (I) и изофорон (II), подобно олефинам (см. РЖХим, 1955, 31524), окисляются молекулярным O_2: а) с образованием эпокисей, б) по активной CH_2-группе с образованием гидроперекиси, в) с расщеплением по двойной связи. Главным продуктом окисления I является $OCH(CH_3CO)C(CH_3)_2$ (III) также получены $CH_3COCH(OH)C(CH_3)_2OH$ (IV), эфиры IV и HCOOH, IV и $CH_3COCH{=}C(CH_3)COOH$, CO_2, CH_2O, CH_3CHO, CH_3COOH, $(CH_3)_2CO$ и в-во, предположительно 3-окси-4-метилпентен-4-он-2. В продуктах окисления II преобладают α, α-диметилянтарная к-та (V), β, β-диметилглутаровая к-та (VI) и предположительно 5,5-диметил-3 оксоциклогексен-1-карбоновая к-та (VII), а также немного CO_2, $(CH_3)_2CO$, CH_3COOH и производных дикетона, возможно являющегося ненасыщ. кетолом $(CH_3)_2CCH_2COC(OH){=}C(CH_3)CH_2$ (VIII). Окисление I ускоряется катализаторами — нафтенатами металлов, замедляется MgO, Na_2CO_3, NaOH. Смесь 137 *г* I и 0,1 *г* нафтената Co окисляют при 100° сухим O_2 (9 3/4 часа, 17 *л* O_2), выделено CO_2, $(CH_3)_2CO$, CH_3CHO. Разгонкой жидких продуктов окисления (143,7 *г*) получены CH_3COOH, 8,5 *г* III, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 126—128°, 2,6 *г* V (строение принято условно), IV, *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 260°. Гидролизом фракции с т. кип. 80—110°/15*мм* получено 2 *г* $CH_3COCH{=}C(CH_3)COOH$, т. пл. 100—103° (из бзл.), CH_2O и HCOOH. Нагреванием водно-спирт. р-ра III получают IV, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 160—162°. 7,5 *г* концентрата III пропускают через Al_2O_3 при 250°, при разгонке получают 3 *г* 4-метилпентан-2,3-диона, т. кип. 100—120°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 115—117° (из петр. эф., затем из сп.); диоксим, т. пл. 153—155°. Через смесь 150 *г* II, 10 *г* MgO и 0,1 *г* нафтената Co пропускают 12 *л* O_2 (100°, 24 часа), выделены CO_2, $(CH_3)_2CO$, CH_3CHO, из жидкой фракции (171,4 *г*) (состоящей в основном из II) — VIII, бисфенилгидразон, т. пл. 199—200°; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 276—278°; из Mg-солей при подкислении HCl получены HCOOH, CH_3COOH, V, т. пл. 140—141° (из бзл.). Из 6,8 *г* фракций с т. кип. 140—190° выделена VII, т. пл. 153—155° (из бзл.); семикарбазон, т. пл. 224—225° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 211—212°. Остаток после удаления VII разогнан при 15 *мм*; из фракции, т. кип. 140° и т. кип. 140—170°, получен ангидрид VI, т. пл. 123—125°. Из фракции, т. кип. 170—180°, выделяют VII. Озонированием р-ра VII в CH_2Cl_2 и последующей обработкой 30%-ной H_2O_2 получают VI. Б. М.

57934. Реакции некоторых дикетонов с ацетиленидом натрия. Дейвис, Херд (The reaction of some diketones with sodium acetylide. Davis R. B., Hurd P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3284—3287 (англ.)

При действии ацетиленида натрия (I) в жидком NH_3 на ацетонилацетон (II), диацетил (III) (см. РЖХим, 1955, 48817), бензил (IV), ацетилацетон (V), аллилацетилацетон (VI) и диаллилацетилацетон (VII), а также на диацетоновый спирт (VIII) II и III соответственно образуют 3,6-диметил-3,6-диоксиоктадиин-1,7 (IX) и 3,4-диметил-3,4-диоксигексадиин-1,5 (X); остальные дикетоны и VIII ожидаемых продуктов не дали. К 3 мо-

лям **II** прибавили 7 молей **I** (Campbell и др., J. Amer, Chem. Soc., 1938, **60**, 2882), получили **IX**, выход 34%, т. пл. 91—92° (из CCl_4). Аналогично из 4,5 моля **I** и 1,04 моля **III** в 0,5 *л* эфира получили **X** (в виде полугидрата), выход 23%, т. кип. 76—78°/6 *мм*, т. пл. 48—49° (из CCl_4). Аналогично к 1 молю **IV** прибавили 3 моля **I** и через 4 часа 3,5 моля NH_4Cl; через 1 час удалили NH_3, прибавили 1 *л* воды и 0,5 *л* эфира, смесь центрифугировали и выделили бензамид, выход 79%. Также 1,5 моля **V** в 0,5 *л* эфира смешали с 4,3 моля **I** и через 4 часа прибавили 5,5 моля NH_4Cl, получили Na-соль **V**, выход 5%, и ацетилацетонимид, выход 44%, т. пл. 43—45° (из гексана). К р-ру 3,4 моля NaOH в 1 *л* CH_3OH при 0° за 1 час прибавили 3 моля **V** и за 2 часа (без охлаждения) 3,7 моля $CH_2{=}CHCH_2Br$, смесь кипятили 2 часа и перегонкой выделили **VI**, выход 55%, т. кип. 81—87°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4757; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 186—187°, и **VII**, выход 17%, т. кип. 113—114°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4697, d^{25}0,9671, 2,4-динитрофенилгидразон, т. разл. 235°. При взаимодействии 1 моля **VI** с 3,5 моля **I** получили непрореагировавший **VI**, выход 36%; аллилацетон, выход 20%, и аллилацетилацетонамин, выход 56%, т. пл. 65—67°; 2,4-динитрофенилгидразон, т пл. 185—186; при нагревании с 10%-ным р-ром NaOH выделяется NH_3. Аналогично 0,47 моля **VII** с 4 молями **I** дали α, α-диаллилацетон, выход 34%, т. кип. 66—67°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4448; семикарбазон, т. пл. 109—110° (при перекристаллизации из водн. сп. получили его полугидрат, т. пл. 95—96°), и исходный **VII**, выход 22%. Из продуктов р-ции 2 молей **VIII** с 5 молями **I** выделен 3-метил-3-оксибутин-1, выход 32%, т. кип. 103,5—104°, $n^{25}D$ 1,4187. А. О.

57935. Окисление ненасыщенных жирных кислот молекулярным кислородом. Кирьякка, Ниэминен (Tyydyttämättömien rasvahappojen hapettaminen molekulaarisella napella. Kirjakka P., Nieminen Marita), Suomen kem., 1954, **27**, № 9, A 207—215 (фин.)

В целях изучения возможности получения дикарбоновых к-т из ненасыщ. монокарбоновых к-т изучалось окисление молекулярным O_2 в безводн. и в водно-эмульсионной системах чистой эруковой (**I**), технич. олеиновой к-т и жирных к-т соевого, рапсового и других масел. В замкнутый качающийся реактор емк. 500 *мл*, соединенный с кислородным газометром при 50, 70, 90 и 110° вводили 17 *г* к-ты, 34 *г* (в водном случае 8,5 *г*) воды и NaOH до общего объема 60 *мл* (эмульгатор — Na-соль к-ты). Избыток эмульгатора повышает выход карбонильных. Окисление в эмульсии не имеет преимуществ перед окислением к-т в безводн. среде (ниже приведены данные для окисления безводн. **I** и (в скобках) для окисления **I** в эмульсии): продолжительность окисления 18 час. (19 час.); поглотилось O_2 1,49 *л* (960 *мл*); распределение O_2 в ммолях/100 *г* продукта: в перекисях 9 (3) в окисных в-вах 26 (7), в гидроксилсодержащих в-вах 66 (57), в карбонильных в-вах 11 (23). Применение в качестве катализатора стеарата Co (0,01%) устраняет индукционный период и значительно ускоряет р-цию; применение металлич. Cu снижает скорость р-ции и ухудшает результаты. Окисление и последующий гидролиз водяным паром при 240—245° не приводит к разрыву углеродной цепи. Частичный разрыв C — C-связи (в продуктах окисления) происходит при гидролизе щелочью при 200—250° и давл. 15—37 *ат*. Максим. содержание C_9-дикарбоновой к-ты в смеси ее с C_{18}-монокарбоновой к-той после гидролиза, вычисленное по эквивалентному весу, равно 16%. Приведены кривые поглощения O_2 к-тами, влияния т-ры на поглощение O_2 жирными к-тами соевого масла, зависимости кол-ва перекисных соединений от степени окисления при 90°, влияния т-ры и степени окисления на кол-во перекисных соединений в к-тах соевого масла. Б. М.

57936. Новый метод получения карбоновых кислот с длинными цепями. Сообщение VII. Получение карбоновых кислот с длинными цепями, исходя из продуктов присоединения дигидрорезорцина по Михаэлю. Штеттер, Кёнен (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren. VII. Mitteilung. Darstellung langkettiger Carbonsäuren, ausgehend von Michael-Addukten des Dihydroresorcins. Stetter Hermann, Coenen Marianne), Chem. Ber., 1954, **87**, № 6, 869—872 (нем.)

Присоединением дигидрорезорцина (**I**) к бензальацетону (**II**), $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ (**III**) или $CH_2{=}CHCN$ (**IV**) по Михаэлю получены 2-замещ. производные циклогексадиона-1,3 ф-лы $RCHCOCH_2CH_2CH_2CO$ (**V**) (**а** $R = CH(C_6H_5)CH_2COCH_3$; **б** $R = CH\,CH_2COOC_2H_5$; **в** $R = CH_2CH_2CN$ Кислотным расщеплением и последующим восстановлением **Va** превращен в 6-фенилнонанкарбоновую-1 к-ту (**VI**), а **Vб** и **Vв** — в азелаиновую к-ту (**VII**). 0,1 моля **I** и 0,1 моля **II** добавляют к р-ру C_2H_5OK (из 0,2 *г* K и 30 *мл* абс. сп.), кипятят 10 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в 60 *мл* 3%-ного NaOH, обрабатывают эфиром, из водн. слоя подкислением разб. HCl до pH 3 осаждают **Va**, выход 50%, т. пл. 127° (из ацетона); побочно, в результате циклич. альдольной конденсации **Va**, образуется (выделен из эфир. р-ра) 2 *г* 1-фенил-4а-оксидекалиндион-3,8, т. пл. 191° (из CH_3OH). Аналогично **Va** из **I** и **III** (нагревание 9 час.) получен **Vб**, выход 42%, т. пл. 128° (из ксилола); из **I** и **IV** (нагревание 7 час.) — **Vв**, выход (неочищ.) 60,5%. 5 *г* измельченного NaOH растворяют в 40 *мл* диэтиленгликоля, добавляют 7 *г* **Va** и 6,5 *мл* 85%-ного N_2H_4; нагревают 30 час. при 115°, отгоняют фракции до 195°, остаток нагревают при 195° 15 час., после охлаждения добавляют 40 *мл* воды и подкисляют конц. HCl, эфиром извлекают **VI**, выход 72%, т. кип 182—184°/5 *мм*. Аналогично из **Vб** и **Vв** получена **VII**, выход соответственно 69 и 30%, т. пл. 106°; диамид (из 1 *г* **VII**, 6 *г* $SOCl_2$ и 25%-ного NH_4OH), т. пл. 172° (из воды). Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 26084. В. В.

57937. Новый метод получения карбоновых кислот с длинными цепями. Сообщение VIII. Изучение реакции присоединения по Михаэлю 1-алкилциклогександионов-2,6. Штеттер, Кёнен (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren. VIII. Mitteil. Zur Kenntnis der Michael-Addition bei 1-Alkylcyclohexandionen-(2,6). Stetter Hermann, Coenen Marianne), Chem. Ber., 1954, **87**, № 7, 990—993 (нем.)

Конденсацией по Михаэлю 1-метилциклогександиона-2,6 (**I**) или 1-аллилциклогександиона-2,6 (**II**) к $CH_2{=}{=}CHCN$ (**III**) или $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ (**IV**) в абс. спирте с одновременным алкоголизом получены эфиры δ-кетокислот, которые последующим омылением и восстановлением по Вольфу-Кижнеру превращены соответственно в γ-метилазелаиновую (**V**) и γ-аллилазелаиновую (**VI**) к-ты. К р-ру 0,2 *г* Na в 30 *мл* абс. спирта добавляют 0,1 моля **I** и 0,11 моля **III**, нагревают 10 час., упаривают в вакууме, остаток извлекают эфиром, экстракт промывают р-ром Na_2CO_3 и водой, при разгонке получают этиловый эфир 4-оксо-7-циан-5-метилгептанкарбоновой к-ты (**VII**), выход 63%, т. кип. 186—190°/12 *мм*. Аналогично из 0,1 моля **II**, 0,11 моля **III**, 0,4 *г* Na и 50 *мл* спирта (нагревание 8 час.) получен этиловый эфир 4-оксо-7-циан-5-аллилгептанкарбоновой к-ты (**VIII**), выход 63%, т. кип. 198—202°/10 *мм*; из 0,1 моля **II**, 0,11 моля **IV**, 0,5 *г* Na и 30 *мл* спирта (8 час. нагревания) получен диэтиловый эфир 4-оксо-5-аллилгептандикарбоновой к-ты (**IX**), выход 66,1%, т. кип. 196°/

/10 *мм*. 20 *г* измельченного KOH растворяют при слабом нагревании в 150 *мл* диэтиленгликоля, добавляют 0,1 моля **VII** и 12,5 *мл* 85%-ного N_2H_4, смесь нагревают 4 часа при 115°, отгоняют фракции до 195° и нагревают 15 час. при 195°, по охлаждении прибавляют 150 *мл* воды и подкисляют конц. HCl, эфиром извлекают **V**, выход 95%, диметиловый эфир **V** (получен с выходом 66,5% из 17 *г* **V**, 40 *мл* CH_3OH и 4 *мл* конц. H_2SO_4, нагревание 3 часа), т. кип. 158°/16 *мм*. Аналогично **V** из **VIII** или **IX** получена **VI**, выход 93%, диметиловый эфир **VI** (получен с выходом 61%), т. кип. 174°/13 *мм*. В. В.

57938. Новый метод получения карбоновых кислот с длинными цепями. Сообщение IX. Получение ω-аминофенилалифатических кислот. Ш т е т т е р, Ф и г г е (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren. IX. Mitteil.: Darstellung langkettiger, durch Aminophenyl-Reste substituierter Säuren. S t e t t e r H e r m a n n, F i g g e H u g o), Chem. Ber., 1954, **87**, № 9, 1331—1335 (нем.)

Конденсацией *n*-нитробензилхлорида (**I**), *м*-нитробензилхлорида (**II**) и *о*-нитробензилхлорида (**III**) с дигидрорезорцином (**IV**) получены: 1-(*n*-нитробензил)-циклогександион-2,6 (**V**), 1-(*м*-нитробензил)-циклогександион-2,6 (**VI**) и 1-(*о*-нитробензил)-циклогександион-2,6 (**VII**). Гидрирование **V** над $Pd/BaSO_4$ дает 1-(*n*-аминобензил)-циклогександион-2,6 (**VIII**), который при восстановительном расщеплении с KOH и гидразингидратом (**IX**) превращается в 7-(*n*-аминофенил)-гептановую к-ту (**X**). При проведении восстановительного расщепления необходимо применять избыток **IX** и исключить влияние O_2. Применение скелетного Ni-катализатора для получения **VIII** невозможно, так как следы Ni вызывают разложение **IX**. Гидрирование в CH_3CO_2H и одновременно протекающее ацилирование **III** приводит к 1-(*м*-ацетаминобензил)-циклогександиону-2,6 (**XI**), который при восстановительном расщеплении образует 7-(*м*-аминофенил)-гептановую к-ту (**XII**). Применение ацилирующего средства при получении **XI** необходимо, так как в противном случае течение р-ции осложняется. Каталитич. восстановление **VII** сопровождается внутримолекулярной конденсацией промежуточного продукта и приводит к 1, 2, 3, 4, 9, 11-гексагидроакридону-1 (**XIII**). В смеси 20 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH растворяют 0,1 моля KOH. 0,1 моля **IV**, 2 *г* KJ и 0,11моля **I**, кипятят 3 часа, CH_3OH отгоняют в вакууме, **V** отфильтровывают, промывают водой, встряхивают с 50 *мл* эфира, отфильтровывают, промывают водой, выход 72,8%, т. пл. 238° (из CH_3OH или CH_3COOH). Аналогично из 0,11 моля **II** получают **VI**, выход 65,5%, т. пл. с разл. 192° (из CH_3OH или CH_3COOH) и из 0,11 моля **III** получают **VII**, выход 52,2%, т. пл. с разл. 187° (из CH_3OH или CH_3COOH). 0,05 моля **V** гидрируют в 200 *мл* диоксана при 50—60° над $Pd/BaSO_4$ до поглощения 0,05 моля H_2, фильтруют горячим и по охлаждении отфильтровывают **VIII**, выход 89,4%, т. пл. 144° (из диоксана). 0,05 моля **VI** гидрируют при 50—60° над $Pd/BaSO_4$ в смеси 24 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 126 *мл* лед CH_3COOH до поглощения 0,05 моля H_2, фильтруют горячим и по охлаждении получают **XI**. Из осадка кипящим CH_3OH также извлекают **XI**, выход 28,9%, т. пл. 242° (из CH_3OH). 0,05 моля **VII** гидрируют в 200 *мл* спирта при 50—60° над скелетным Ni-катализатором до поглощения 0,05 моля H_2, фильтруют горячим и по охлаждении получают **XIII**, выход 62,8%, т. пл. 219° (из сп.). 5 *г* NaOH растворяют при нагревании в 38 *мл* диэтиленгликоля, добавляют 0,025 *моля* **VIII**, 3,2 *мл* 85%-ного **IX** и кипятят 15 час. при 125°, для чего к реакционной массе добавляют некоторое кол-во абс. CH_3OH, добавляют 1,5 *мл* 85%-ного **IX** и кипятят еще 15 час. (прибор соединен с промывной склянкой, наполненной диэтиленгликолем). Воду и избыток **IX** отгоняют, повышая т-ру жидкости до 195°, кипятят 12 час., по охлаждении медленно добавляют 100 *мл* воды. подкисляют до pH 6, после многочасового стояния в холодильнике **X** отфильтровывают, выход 72,3%, т. пл. 93° (из воды). Аналогично из 3,24 *г* **XI**, 2,5 *г* NaOH, 20 *мл* диэтиленгликоля и 2 *мл* + 1 *мл* 85%-ного **IX** получают **XII**, выход 75%, т. пл. 63° (из воды). Л. К.

57939. Новый метод получения карбоновых кислот с длинными цепями. Сообщение X. Получение β-диметилзамещенных карбоновых кислот. Ш т е т т е р, К е с с е л е р, М е й з е л ь (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren. X. Mitteil. Darstellung β-dimethyl-verzweigter Carbonsäuren. S t e t t e r H e r m a n n, K e s s e l e r H e l m u t, M e i s e l H a n s), Chem. Ber., 1954, **87**, № 11, 1617—1621 (нем.)

Разработан метод получения β, β-диметилзамещенных карбоновых к-т, $RCH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2COOH$ (**I**) путем восстановительного кислотного расщепления 4-замещенных димедонов, $(CH_3)_2CCH_2COCHRCOCH_2$ (**II**). Получены **I** (перечисляются R): H, $CH_2C_6H_5$, $CH_2COOC_2H_5$, CH_2CH_2COOH. Аналогично метилен-*бис*-димедон дает β, β, β′, β′-тетраметилбрассиловую к-ту (**III**). Смесь 0,1 моля **II** (R = H) в 22 *мл* 20%-ной KOH, 1 *г* KJ и 0,1 моля $C_6H_5CH_2Cl$ нагревают (2 часа) на кипящей водяной бане, добавляют 150 *мл* 3%-ной NaOH и извлекают эфиром. Подкислением водн. слоя 2 н. HCl до pH 4 получают **II** (R = $CH_2C_6H_5$), выход 80,4%, т. пл. 155° (из водн. CH_3OH). **II** (R = $CH_2COOC_2H_5$) получен по ранее известному методу (РЖХим, 1955, 21132), т. пл. 110,5° (испр., из воды). 0,1 моля **II** (R = H) нагревают на водяной бане (8 час.) с 0,5 *г* Na в 30 *мл* абс. спирта и 0,1 моля $CH_2=CHCOOC_2H_5$, отгоняют спирт в вакууме и обрабатывают остаток 80 *мл* 5%-ной NaOH, получают **II** (R = CH_2CH_2COOH), выход 32,5%, т. пл. 164,5° (испр., из воды). Смесь 20 *г* NaOH в 150 *мл* диэтиленгликоля, 0,1 моля **II** (R = H) и 12,5 *мл* 85%-ного р-ра гидразингидрата кипятят 30 час. (115—120°), отгоняют воду, CH_3OH и избыточный гидразингидрат, нагревают еще 12 час. (195°), добавляют 100 *мл* воды, подкисляют 6 н. HCl и извлекают эфиром, получают **I** (R = H), выход 66%, т. кип. 114°/14 *мм*. Аналогично получают другие **I** (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): $CH_2C_2H_5$, 71, 197—198/11, амид, т. пл. 86—87° (из петр. эф.— CCl_4); CH_2COOH, 72,—, т. пл. 97° (из CCl_4 — лигр.); CH_2CH_2COOH, 8,2 *г* (из 0,05 моля **II**).—, диэтиловый эфир, т. кип. 143—144°/4 *мм*. Также получают **III**, выход 65%, т. пл. 117° (из водн. сп.). Б. Д.

57940. Новый метод получения карбоновых кислот с длинными цепями. Сообщение XI. Дальнейшие примеры реакции присоединения по Михаэлю в случае циклогександионов-1,3. Ш т е т т е р, Б ю н т г е н, К ё н е н (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, XI. Mitteilung: Weitere Beispiele für den Verlauf der Michael-Addition bei Cyclohexandionen-(1,3). S t e t t e r H e r m a n n, B ü n t g e n C h r i s t a, C o e n e n M a r i a n n e), Chem. Ber., 1955, **88**, № 1, 77—81 (нем.)

Присоединением по Михаэлю циклогександионов-1,3 общей ф-лы $C(O)(CH_2)_3C(O)CHR$, где R = H (**I**), CH_3 (**II**), C_2H_5 (**III**) и $CH_2C_6H_5$ (**IV**), к эфирам α, β-ненасыщенных карбоновых к-т при одновременном алкоголизе получающихся промежуточных продуктов были синтезированы эфиры δ-кетокарбоновых к-т, омыление и восстановление (по Кижнеру) которых привело к образованию гептандикарбоновой-1,7-пропионовой-3 (**V**), 3-метилгептантрикарбоновой- 1, 2, 7 (**VI**), γ-этилазелаиновой (**VII**) и γ-бензилазелаи-

новой (VIII) к-т. Р-р C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 30 *мл* абс. сп.) кипятят (20 час.) с 0,1 моля III и 0,2 моля свежеперегнанного этилакрилата (IX). После отгонки спирта и избыточного IX экстрагируют эфиром диэтиловый эфир 4-оксо-3-этилгептандикарбоновой-1,7 к-ты (X), выход 62%, т. кип. 170/3 *мм*. Аналогичные р-ции IV и I с IX, а также II с диэтиловым эфиром малеиновой к-ты приводят соответственно к получению диэтилового эфира 4-оксо-3-бензилгептандикарбоновой-1,7 к-ты (XI), выход 61%, т. кип. 214°/5 *мм*; триэтилового эфира 4-оксогептандикарбоновой-1,7-пропионовой-3 к-ты (XII), выход 64,5%, т. кип. 187—189°/2 *мм*; триэтилового эфира 4-оксо-3-метилгептантрикарбоновой-1,2,7 к-ты (XIII), выход 62%, т. кип. 214°/5 *мм*. Смесь р-ра 10 *г* NaOH в 70 *мл* диэтиленгликоля, 0,05 моля X и 6,5 *мл* 85%-ного гидразингидрата нагревают (сначала при 115° 5 час., затем при 195° 10 час.), по охлаждении добавляют 50 *мл* воды, подкисляют 6 н. HCl и экстрагируют эфиром VII, выход 88%, диметиловый эфир, выход 75%, т. кип. 125°/2 *мм*. Подобным же образом переводят XI в VIII, выход 86, диметиловый эфир, выход 79%, т. кип. 192°/2 *мм*; XIII в VI, выход 52%, триметиловый эфир, выход 76%, т. кип. 176°/2 *мм*, и XII в V, выход 75%, триметиловый эфир, выход 38%, т. кип. 159°/2 *мм*. О. Н.

57941. Новый метод получения карбоновых кислот с длинными цепями. Сообщение XII. О получении карбоновых кислот с длинной цепью исходя из ароматических *о*-галоидкарбоновых кислот. Ш т е т т е р, З и н х о л ь д (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren. XII. Mitteilung: Notiz über die Herstellung langkettiger Carbonsäuren, ausgehend von aromatischen *o*-Halogen-carbonsäuren, S t e t t e r H e r m a n n, S i e h n h o l d E b e r h a r d t), Chem. Ber., 1955, 88, № 8, 1223—1226 (нем.)

Конденсацией *о*-бромбензойной к-ты (I) в присутствии $CuSO_4$ и NaOH с дигидрорезорцином (II) получают лактон (III), при омылении которого $Ba(OH)_2$ образуется 4-оксо-5-(2-карбоксифенил)-пентанкарбоновая-1 к-та (IV), а при расщеплении в присутствии NH_2NH_2 5-(2-карбоксифенил)-пентанкарбоновая-1 к-та (V). В тех же условиях 2,5-дибромтерефталевая к-та (VI) с II дает дилактон (VII), при омылении которого получают 5,5′-(2,5-дикарбокси-*п*-фенилен)-*бис*-(4-оксопентанкарбоновую-1) к-ту (VIII). Восстановлением VIII по Кижнеру — Вольфу получают 5,5′-(2,5-дикарбокси-*п*-фенилен)-*бис*-(пентанкарбоновую-1) к-ту (IX). В описанных условиях 3-бромфталевая, 3,6-дибромфталевая, 1-бромнафтойная-2 и 3-бромнафтойная-2 к-ты не взаимодействуют с II. К р-ру 0,1 моля NaOH в 100 *мл* воды добавляют 0,05 моля II, 0,05 моля I и 1,5 *г* $CuSO_4$, кипятят 1 час, III отфильтровывают, из фильтрата при подкислении получают еще некоторое кол-во III, выход 54%, т. пл. 172° (из этилацетата). К р-ру 50 *г* $Ba(OH)_2$ в 140 *мл* воды добавляют 7,6 *г* III, кипятят 30 час., насыщают CO_2, $BaCO_3$ отфильтровывают и кипятят его с 200 *мл* воды, фильтруют, объединенные фильтры упаривают в вакууме до 100 *мл*, по охлаждении подкисляют конц. HCl, выход IV 96%, т. пл. 134° (из воды). 9,5 *г* NaOH растворяют при нагревании в 70 *мл* диэтиленгликоля, добавляют 10 *г* III, нагревают 30 мин. при 150°, охлаждают до 100°, добавляют 6 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, добавлением CH_3OH устанавливают т. кип. ~ 125°, кипятят 30 час., отгоняют CH_3OH, воду и избыток $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипятят 12 час. при 195°, по охлаждении разбавляют водой, подкисляют конц. HCl, извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток растворяют в кипящем CCl_4, фильтруют и после длительного восстановления получают V, выход 67%, т. пл. 99° (из воды). К р-ру 13 *г* NaOH в 180 *мл* воды добавляют 18 *г* II, 26,9 *г* VI и 4 *г* $CuSO_4$, кипятят 80 мин., осадок VII отфильтровывают, переосаждают из разб. NaOH HCl (к-той), выход 42,5%, т. пл. 380° (разл., из лед. CH_3COOH). К р-ру 120 *г* $Ba(OH)_2$ в 260 *мл* воды добавляют 6 *г* VII, кипятят 42 часа и обрабатывают как при получении IV, выход VIII 53%, т. пл. двойная 242° и 295° (из лед. CH_3COOH). 4,2 *г* VIII восстанавливают по Кижнеру — Вольфу и получают IX, выход 76%, т. пл. 254° (из HCOOH). Л. К.

57942. Этерификация гликолей кислотами в присутствии катионообменной смолы. А с л, Ш е ф ф е р, О б е н л е н д (Esterification of glycols by acids in the presence of cation exchange resins. A s t l e M e l v i n J., S c h a e f f e r B., O b e n d l a n d C. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 18, 3643—3644 (англ.)

Предложен метод этерификации гликолей и глицерина до моноэфиров в присутствии катионита — полистиролсульфокислоты (амберлит IR-120) (I). 1 моль к-ты, 12 молей диэтиленгликоля (II), I (7,5—15 *г* на 100 *г* к-ты) и 200—300 *мл* толуола кипятят 4—18 час., I отфильтровывают и эфир перегоняют. Получены моноэфиры II и следующих к-т (указаны к-та, продолжительность кипячения, выход в %): лауриновая, 18, 100; олеиновая, 18, 100; стеариновая, 18, 100; 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная, 4,5, 70; бензойная, 4,75. С. А.

57943. Прямой синтез этилового эфира акриловой кислоты из ацетилена. М а к и (アセチレンよりアクリル酸エチルエステルの直接合成. 牧正文), 燃料協會誌, Ненрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1953, 32, № 315, 410—413 (япон.; рез. англ.)

Взаимодействием $Ni(CO)_4$, C_2H_2 и C_2H_5OH в присутствии HCl получен $CH_2 = CHCOOC_2H_5$ (I, II-к-та); побочно образуется II. $Ni(CO)_4$ получен с выходом ~ 100% из очень чистого (99%) CO; выход $Ni(CO)_4$ увеличивается от микродобавок S в исходном Ni. Через теоретич. кол-во C_2H_5OH (избыток 10%) и HCl (избыток 20%) пропускают C_2H_2 (до прекращения поглощения) и одновременно прибавляют по каплям при перемешивании охлажд. $Ni(CO)_4$, масло отделяют, промывают водой, слабым р-ром NaOH, опять водой, перегонкой в вакууме выделяют I, выход 70%. В водн. слое содержится $NiCl_2$, II и HCl. Газ, собранный при р-ции содержит C_2H_2, $Ni(CO)_4$, CO, H_2, N_2 и др. Избежать побочного образования II не удалось В I определялась степень ненасыщенности методом присоединения Br_2 (чистота I 93,4%) и гидрогенизацией над катализатором Pd/($BaSO_4$ (чистота I 90,2%); определена упругость пара I. Ф. С.

57944. Изучение реакции винилирования. II. Реакция ацетилена с алифатическими кислотами в жидкой фазе под давлением (I). Высшие жирные кислоты. О ц у к а, М а ц у м о т о, М у р а х а с и (ビニル化反應の研究. 第2報. アセチレンと脂肪酸との加壓下,液相の反應. その1. 高級脂肪酸, 大塚齊之助. 松本嘉之, 村橋俊介) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 8, 798—800 (япон.).

Изучена р-ция между высшими жирными к-тами: стеариновой (I), лауриновой (II), олеиновой (III), линолевой (IV) и каприновой (V) и ацетиленом (VI) в условиях р-ции Реппе в жидкой фазе под давлением (начальное давл. 20—30 *ат*) при 160—200° в присутствии Zn-солей соответствующих к-т. Во всех случаях с высокими выходами получены виниловые эфиры к-т (даны к-та, т. кип. эфира в °С/*мм*, n^{20} *D*, d_4^{20}): I, 174—180/2, т. пл. 30—32°· 1,4423 (n^{40} *D*); — ; II (VII —эфир), 142/10; 1,4422; 0,8738; III, 162,5/1; 1,4493; 0,8297; IV; 154—155/2; 1,4660; 0,8877; V; 80—81/13; 1,4310; 0,8811.

На примере II показано, что изменение т-ры р-ций (170—190°), времени нагревания (4—13,5 час.), введение р-рителя (толуол или $C_6H_5NO_2$) почти не влияет на выход винилового эфира (72—80% VII). Оптимальное кол-во катализатора (Zn-соль II, т. пл. 132—134°) 0,004 моля на 1 моль II, увеличение кол-ва катализатора до 0,04 моля на 1 моль II и снижение кол-ва до 0,0004 моля на 1 моль II резко снижает выход VII. В случае использования в качестве р-рителя этанола VII не образуется вовсе, из реакционной смеси выделен с выходом 87,7% этиловый эфир II. Добавка даже 0,04 моля воды резко снижает выход VII за счет образования альдегидных смол (повидимому, проходит гидратация VI и возникающий CH_3CHO уплотняется). Добавка пиридина (1 моль на 2 моля Zn-соли) также снижает выход VII, повидимому, из-за связывания Zn-соли пиридином. По сравнению с низшими жирными к-тами I—V не дают при р-ции с VI этилиденовых эфиров. Скорость р-ции присоединения VI к к-там падает с уменьшением числа С: $C_{18} > C_{12} > C_8 > C_4 > C_2$. У к-т с разным числом С большую скорость р-ции имеет более слабая к-та (изомасляная к-та с $K \cdot 10^5 \cdot 1{,}38$ присоединяет VI быстрее, чем масляная с $K \cdot 10^5 \cdot 1{,}50$). Сообщ. I см. Когё кагаку дзасси, 1952, 55, 662. Л. Я.

57945. Изучение реакции винилирования. III. Реакция ацетилена с алифатическими кислотами в жидкой фазе и под давлением. (I). Низшие жирные кислоты (ниже масляной кислоты). IV. Роль оснований Льюиса при реакции ацетилена с карбоновыми кислотами (катализатор — соли цинка) в жидкой фазе. **О ц у к а, М у р а х а с и** (ビニル化反應の研究. 第 3 報.酪酸以下の低級脂肪酸に對するアセチレンの加壓下液相の反應について. 第4報. アセチレンと有機酸の加壓下液 の反應(亜鉛鹽觸媒)における Sewis の鹽基の作用について. 大塚齊之助村橋俊介), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 801—804; № 9, 884—887 (япон.)

III. Изучена р-ция между уксусной (I), пропионовой (II), масляной (III), изомасляной (IV), метоксиуксусной (V), хлоруксусной (VI), перфторкапроновой (VII) и левулиновой (VIII) к-тами и ацетиленом (IX) в присутствии в качестве катализатора $(CH_3COO)_2Zn$ (X) без р-рителя. При нагревании 1,5 моля I с 0,011 моля X при 200°, давл. IX 35 *ат* в течение 4—11 час. образуются 0,9—0.6% CH_3CHO; 8,7—11,9% винилацетата; 0,4—0,8% $(CH_3CO)_2O$; 6,1—23% этилидендиацетата; 8,7—20,2% смолы; регенерируется 68,5—39,6% I. При 170° в присутствии 0,0044 моля X 0,2 моля II дают за 11 час. 50 мин. (начальное давл. IX 35 *ат*) 27% винилпропионата, т. кип. 95°, $n^{20}D$ 1,4065, d_4^{20} 0,9101; 14,1% этилидендипропионата, т. кип. 105—106°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4072, d_4^{20} 1,020; регенерируется 26% II. 0,1 моль III, 0,022 моля $н\text{-}C_3H_7(OO)_2Zn$, т. пл. 164—165°, за 7—13 час. винилирования дают 31,2—39% винилбутирата, т. кип. 68°/110 *мм*, $n^{20}D$ 1,4707, d_4^{20} 0.9028; 2,7% этилидендибутирата, регенерируется 25—17% III. 0,1 моля IV, 0,0022 моля X (170°, 10 час. 30 мин., 35 *ат*) с IX дают 62,3% винилизобутирата, т. кип. 104—105°, $n^{20}D$ 1,4061, d_4^{20} 0,8932; регенерируется 22,5% IV. Из 0,1 моля V, 0,0022 моля X и IX (160—180°, 12 час.) образуется 8,6% винилового эфира V, т. кип. 60—70°/38 *мм*, d_4^{20} 1,048; 16,5% этилидендиметоксиацетата, т. кип. 105—140°/20 *мм*, регенерируется 55,5% V, образуется 6,6% смолы. VI и VII при р-ции с IX дают смолы. VIII не реагирует с IX. Скорость р-ции образования виниловых эфиров, таким образом, снижается с уменьшением числа С в жирной к-те, одновременно увеличивается выход этилиденовых эфиров и кол-во смол. В случае I р-ция присоединения IX к I осложняется дегидратацией I до ангидрида, присоединением выделившейся воды к IX с образованием CH_3CHO, последний реагирует с I и дает этилиденовый эфир или уплотняется в смолы.

IV. Изучена скорость р-ции винилирования уксусной (I), лауриновой (II) и кротоновой к-ты (III) ацетиленом (IV) в жидкой фазе без р-рителя при 170—190° и начальном давл. 25—35 *ат* в присутствии Zn-солей соответствующих к-т в зависимости от добавок третичных аминов. Добавка пиридина (V) или диметиланилина снижает скорость р-ции I с IV, однако выход винилового эфира I возрастает от 8 до 19—23%, образование этилидендиацетата снижается от 20 до 5—7% и кол-во смол уменьшается от 20 до 5—8,6%, замена $(CH_3COO)_2Zn$ на $ZnCl_2$ мало влияет на ход р-ции. Добавка V в случае II снижает выход винилового эфира II с 79 до 50% и увеличивает кол-во смол с 4,7 до 10%; в присутствии V и при замене $(н\text{-}C_{11}H_{23}COO)_2Zn$ на $ZnCl_2$ выход винилового эфира снижается до 5,6%, одновременно кол-во смол увеличивается до 14%, однако этилиденового эфира не образуется, скорость р-ции винилирования снижается в обоих случаях. III реагирует с IV в отсутствие добавок в присутствии кротоната Zn, т. пл. 223—226°, за 18 час., образуя с выходом 52,6% виниловый эфир III (VI), т. кип. 63—67°/60 *мм*, 47°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,4502; d_4^{20} 0,9358; 18,6% смол; кроме того, образуется с выходом 14,2% этилиденовый эфир III (VII), т. кип. 85,5—87,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4607; d_4^{20} 1,0378. Добавка V приводит к снижению выхода VI, увеличению кол-ва смол до 27%, в этом случае VII не образуется вовсе. При добавке $(C_6H_5)_3P$ р-ция III с IV проходит аналогично, как в отсутствие добавок, однако выход VII снижается до 6% (за 23,5 часа). На примере III показано, что наибольшая скорость р-ции III с IV имеет место без добавок в отсутствие р-рителя, в бензольном р-ре или при добавке гидрохинона скорость р-ции снижается, заметное снижение скорости наблюдается при добавке $(C_6H_5)_3P$, наименьшая скорость имеет место при добавке V, что объясняется образованием двойной соли типа $Py_2Zn(OOCR)_2$ (Py— пиридин). Л. Я.

57946. Получение и декарбоксилирование некоторых эфиров α-алкил-β,β-диметилглицидных кислот. **М о р р и с, Я н г** (The preparation and decarboxylation of some α-alkyl-β,β-dimethylglycidates. M o r r i s H o r t o n H., Y o u n g R a y m o n d H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6678—6680 (англ.)

Действием $(CH_3)_3COK$ на $(CH_3)_2CHCBr(R)COOC_2H_5$ (I) по методу, описанному ранее (РЖХим, 1955, 45793; 1956, 6705), при полном отсутствии влаги синтезирован ряд эфиров глицидных к-т ф-лы $\underline{OC(CH_3)_2C}(R)COOC_2H_5$ (II) (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, d_4°): CH_3, 63,8, 60/4, 1,4230, 0,9897, 1.0105; C_2H_5, 61,4, 74/4, 1,4252, 0,9748, 0,9938; C_3H_7, 63,5, 76/3, 1,4289, 0,9597, 0,9771; C_4H_9, 62,7, 86/4, 1,4306, 0,9510, 0,9721; C_5H_{11}, 66,5, 99/4, 1,4331, 0,9385, 0,9575; C_6H_{13}, 60,5, 120/8, 1,4354, 0,9341, 0,9509; C_7H_{15}, 46,9, 125/4, 1,4378, 0,9257, 0,9423: C_8H_{17}, 65,2, 139/4, 1,4388, 0,9217, 0,9380; C_9H_{19}, 64,3, 136/2, 1,4406, 0,9144, 0,9282. Омылением II (1 моль $NaOC_2H_5$ и 1 моль воды в сп.) получены $\underline{OC(CH_3)_2C}RCOOH$ (III), выделенные в виде масла. В случае III, R = C_6H_{13}, выход 99%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.); III, R = C_7H_{15}, выход 93%, т. пл. 71—71,5°. Декарбоксилированием III при нагревании (8—10 час.) получают $(CH_3)_2CHCOR$ (IV) (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, d_4^{0}, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона и семикарбазона):

CH_3,—, 96/760,—,—,—, 122, 113; C_2H_5, 51, 113/760, 1,3971, 0,8105, 0,8349, 110, 81; C_3H_7, 57,5, 133/760, 1,4042, 0,8091, 0,8340, 97,5, 119; C_4H_9, 40, 158/760, 1,4115, 0,8163, 0,8333, 73, 110; C_5H_{11}, 69,5, 72/20, 1,4172, 0,8176, 0,8340, 92,5, 77; C_6H_{13}, 51,5, 77/4, 1,4226, 0,8215, 0,8369, 82, масло; C_7H_{15}, 61, 79/3, 1,4261, 0,8243, 0,8387, 103, масло; C_8H_{17}, 75,5, 94/4, 1,4300, 0,8268, 0,8419, 125, 57; C_9H_{19}, 73,5, 111/4, 1,4340, 0,8293, 0,8441, 28, масло. Показано, что для гомологич. рядов **I**, **II** и **IV** справедлива зависимость $n^{20}D = A/M + 1,4704 \pm 0,0006$, где M — мол. вес, $A = 4,524$ для **I**, $A = 7,705$ для **II** и $A = 7,615$ для **IV**. Некоторые **II** активны против грибковых заболеваний овса и картофеля. Е. Ц.

57947. Противотуберкулезные средства. XI. Гидразиды алифатических α-цианкарбоновых кислот. Будещинский, Эмр (Antituberkulosni látky XI. Hydrazidy alifatickych α-kyankarbonovych kyselin. Buděšînsky Z., Emr A.), Českosl. farmac., 1955, 4, № 8, 409—412 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Для изучения противотуберкулезного действия получен ряд гидразидов алифатич. α-цианкарбоновых к-т (**I** — к-та), их изопропилиденовых (**II**) и бензилиденовых производных (**III**). Наиболее сильным действием in vitro обладают гидразиды α-циануксусной к-ты (**IV** — к-та) и α-цианкапроновой к-ты (**V** — к-та), гидразид **IV** и его **II** имеют одинаковое действие. Эфиры **I** получены тремя способами: А) действием KCN на эфиры α-бромкарбоновых к-т; Б) восстановительным алкилированием этилового эфира **IV** альдегидами; В) алкилированием этилового эфира **IV** алкилбромидами. **II** получены с выходом ~ 85% кипячением 1 *г* гидразидов **I** с 5 *мл* ацетона и разбавлением водой, **III** — кипячением 1—2 *г* гидразидов **I** с эквимолярным кол-вом C_6H_5CHO в 20 *мл* этанола. Получены гидразиды, **II** и **III** следующих **I** (даны **I**, метод получения, т. пл. гидразидов в °C, т. пл. **II** в °C и т. пл. **III** в °C): **IV**,—, 108, 147—148, 170—171; цианпропионовая, А, 77—78, 102—103, 150; цианмасляная, Б, 58—59 (из сп.-петр. эф., 1 : 1), 109—110, 135—136; цианвалериановая, В, 71—72 (из сп.-петр. эф., 1 : 1), 100—101, 108—109; **V**, В, 51—52, 85, 96—97; цианэнантовая, Б, 62—63, 83—84, 92—93; цианкаприловая, В, 72—73, 80—81, 90—91; цианпеларгоновая, Б, 88—89, 83—84, 95—96; цианкаприновая, В, 79—80,81—82, 84—85. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 16085. И. К.

57948. О продуктах взаимодействия адипиновой кислоты и аммиака. Зильберман Е. Н., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 11, 2127—2132

При получении адипонитрила (**I**) из адипиновой к-ты (**II**) и NH_3 в качестве промежуточных продуктов образуются $H_4NOOC(CH_2)_4CONH_2$, адипамид (**III**), $H_4NOOC(CH_2)_4CN$ и δ-циановалерамид (**IV**). При нагревании δ-циановалериановой к-ты (**V**) имеет место взаимодействие между CN- и HOOC-группами как различных молекул, так и внутри одной молекулы. Для приготовления катализатора к 231 *г* 85%-ной H_3PO_4 прибавляют 111 *г* H_3BO_3, выдерживают 24 часа при ~ 20°, 18 час. при 100—110° и 4 часа при 350°. Через контактную трубку (длина 1 *м*, диам. 32 *мм*) с 300 *мл* катализатора пропускают пары NH_3, нагретые до 300°, и р-р 150 *г* **II** в 90 *мл* аммиачной воды, при 350—360°, извлекают бензолом 2,3 *г* циклопентанона, 331 *г* **I** и 6,9 *г* **IV**, т. пл. 62° (из эф.+ этилацетата). Водн. р-р упаривают при 100—110°, из жидкого слоя при перегонке выделяют 81 *г* **V**, т. кип. 183—188°/10 *мм*. К 49 *г* осадка добавляют 100 *мл* CH_3OH, кипятят 10 мин., отделяют 18 *г* кристаллов (А); через фильтрат пропускают NH_3, выпадает 7,5 *г* в-ва, из которого после подкисления конц. H_2SO_4 + 100 *мл* воды получена **II**, т. пл. 151°. 15 *г* А промывают 5%-ным $(NH_4)_2CO_3$, в осадке **III**, выход 4,5 *г*, т. пл. 224°; из р-ра подкислением конц. H_2SO_4 выделяют адипаминовую к-ту, т. пл. 146—151°. 30 *г* **IV** в 400 *мл* 12%-ной H_2SO_4 кипятят 15 мин., извлекают циклогексаноном, вытяжку промывают р-ром $BaCl_2$, получают 2,5 *г* **I**, т. кип. 119°/2 *мм*, и 24 *г* **V**, т. кип. 158—160°/5 *мм*, т. зам. 12,7°, $n^{20}D$ 1,4481, d_4^{20} 1,0879. 15 *г* **V** нагревают 4 часа от 160° до 230°/35 *мм* и 2 часа при 230°/20 *мм*, осадок обрабатывают C_6H_6, остаток (4,5 *г*) промывают 20 *мл* 5%-ного Na_2CO_3, выход адипимида (**VI**) 3 *г*, т. пл. 170—172° (из воды); из бензольного экстракта при разгонке получены **I**, т. кип. 135—145°/5 *мм*, и **V**, т. кип. 158—167°/5 *мм*. 0,3 *г* **VI** и 5 *мл* 25%-ной H_2SO_4 кипятят 15 мин., выход **II** 0,15 *г*. 15 *г* **I** и 20,2 *г* **II** нагревают 1 час до 220°/20 *мм* и 4 часа при 220—230°/20 *мм*, продукт промывают C_6H_6, циклогексаноном и водой, выход **VI** 4,9 *г*, т. пл. 170° (из воды); из бензольного р-ра выделены **I** и **V**. И. М.

57949. Реакция окиси этилена с двуокисью азота. Росми (Die Reaktion von Äthylenoxyd mit Distickstofftetroxyd. Rossmy Gerd), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1969—1974 (нем.)

Исследовалась р-ция окиси этилена с N_2O_4 в $CHCl_3$, приводящая не к нитрату 2-нитроэтанола, а к $ONOCH_2CH_2ONO_2$ (**I**), что подтверждено сравнением ИК-спектров **I**, $HOCH_2CH_2ONO_2$ (**II**) и $NO_2OCH_2CH_2ONO_2$ (**III**). Помимо **I** (т. кип. 53—60°/20 *мм*) при р-ции (т-ра < 3°, 20 час.) образуется смесь **II** и мононитрата диэтиленгликоля. При щел. гидролизе **I** получен **II**, т. кип. 90—92°/12 *мм*. **III**, т. кип. 99°/18 *мм*, синтезирован действием конц. HNO_3 на этиленгликоль. А. К.

57950. Насыщенные диалкоксинитрилы. III. Гидрирование до α-аминоацеталей. Эриксон, Монтгомери, Рорсо (Dialkoxyalkanenitriles. III. Hydrogenation to α-amino acetals. Erickson John G., Montgomery W. H., Rorso Ole), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6640—6641 (англ.)

Описан метод синтеза $(RO)_2C(R')CH_2NH_2$ (**I**) восстановлением $(RO)_2C(R')CN$ (**II**) над скелетным Ni в присутствии NH_3. Приведены R, R′ кол-во **II** в молях, р-ритель (кол-во его в *мл*), кол-во NH_3 в молях, т-ра р-ции в °C, максим. давление H_2 в *am*, выход **I**, т. кип. в °C/*мм*, т. замерз. в °C, $n^{25}D$, d^{25}: CH_3, H, 0,5, диоксан (80), 1, 75—90, 130, 38%, 139,5/768, < — 78, 1,4144, 0,9676; CH_3, H, 0,5, $CH_2(OCH_3)_2$ (80), 1, 75—80, 135, 56%; CH_3, H, 0,5, циклогексан (80), 1, 80—90, 87, 67%; C_2H_5, H, 0,39, спирт (80), 0,7, 75—125, 197, 10%, 163/769, <—78, 1,4142, 0,9108; C_2H_5, H, 0,39, $CH_2(OCH_3)_2$ (75), 0,8, 75—80, 197, 85%; C_2H_5, H, 1,16, циклогексан (240), 2,3, 75—90, 100, 87%; C_2H_5, H, 1,16, циклогексан (275), 0, 75—80, 100, 67% (побочно образуется $[(C_2H_5O)_2CHCH_2)]_2NH$, выход 13%, т. кип. 86°/1 *мм*, т. пл.— 30°, $n^{25}D$ 1,4250, d^{25} 0,9419); C_4H_9, H, 0,27, циклогексан (85), 0,5, 75—80, 87, 67%, 118/17 и 78/2, < — 78, 1,4274, 0,8835; CH_3, CH_3, 0,83, циклогексан (300), 3, 75—115, 122, 88%, 146/751 и 89/105,— 70, 1,4220, 0,9620, C_2H_5, C_6H_5, 0,35, циклогексан (40), 1,5, 100—150, 163, 71%, 68/0,5,— 40, 1,4950, 1,0050. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 18669. Е. Ц.

57951. Исследование магнийорганических виниловых соединений. IX. Синтез α- и β- ненасыщенных аминоспиртов. Норман, Кризан (Recherches sur les magnésiens vinyliques. IX. Synthèses d'amino-alcools α et β éthyléniques. Normant Henri, Crisan Cornel), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 25, 1946—1947 (франц.)

$(C_2H_5)_2NCHRCH(OH)CH$-CHR'(**I**) получены при действии $R'CH$-$CHMgX$ (**II**) на соответствующие аминоальдегиды. Последовательно указаны R, R′, выход в %, т. кип. °C/*мм*, *nD*/т-ра в °C, *d*/т-ра в °C: **I**, C_2H_5, H, 93, 80/18, 1,4444/20, 0,861/20; C_2H_5, CH_3, 61 92/14, 1,4500/20, 0,864/20; C_5H_{11}, H, 70, 126/12, 1,4543/20,

0,864/20; C_5H_{11}, CH_3, 73, 129/13, 1,4524(21), 0,858 (21). I могут быть получены также при взаимодействии $RCHClCHOHCH{=}CHR'$ с $HN(C_2H_5)_2$; при этом в результате аллильной перегруппировки I образуются также $(C_2H_5)_2NCH(R)CH{=}CHCHOHR'$ (III). Указаны выход I и III по этой р-ции, далее для III т. кип. в °C/*мм*, *n D* (т-ра °C) и *d* (т-ра°C): C_2H_5, H, 52, 24, 119/17, 1,4643 (21), 0,886 (21); C_2H_5, CH_3, 54, 27, 122/19, 1,4661 (20), 0,888 (20); C_5H_{11}, H, 50, 34, 146—147/13, 1,4626 (22), 0,874 (22); C_5H_{11}, CH_3, 50, 30, 110/0,2, 1,4641 (22), 0,874 (22). $(C_2H_5)_2NCH(R)C(OH)(CH_3)CH{=}CHR'$ (IV), $(C_2H_5)_2NCH_2CH(C_2H_5)CHOHCH{=}CHR'$ (V) и $(C_2H_5)_2NCH_2CH(R)C(OH)(CH_3)CH{=}CHR'$ (VI) получены при действии II на соответствующие альдегиды и кетоны. Данные аналогично I: IV, H, H, 68, 63/13, 1,4400 (19), 0,853(19); CH_3, H, 80, 78/12, 1,4482 (15), 0,861 (15); H, CH_3, 70, 79/12, 1,4477(20), 0,867 (20); CH_3, CH_3, 72, 93/12, 1,4540 (22); 0,873 (22); V: H, 74, 122—123/25, 1,4538(23), 0,874 (23); CH_3, 73, 136—138/28, 1,4590 (23), 0,874 (23); VI: H, H, 51, 84—85/13, 1,4483 (17), 0,866 (17); H, CH_3, 50, 97/14, 1,4520 (20), 0,868 (20); CH_3, H, 70, 112/25, 1,4519 (22), 0,870 (22); CH_3, CH_3, 70, 125/26, 1,4570 (22), 0,874 (22). Сообщение VII см РЖХим, 1956, 9713. Н Г.

57952. О метильном расщеплении четвертичных оснований и солей с ненасыщенными алкилами. V. Гидрат окиси и формиат триметил-2,4-пентадиениламмония. Лукеш, Плимль (O methylačním štěpení kvartérních zásad a solí s nenasycenými alkyly. V. Hydroxyd a mravenčan trimethyl-2,4-pentadienylamonia. Lukeš Rudolf, Pliml Jiří), Chem. listy, 1955, **49**, № 12, 1815—1820 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 625—631 (нем.; рез. русс)

Исследовано термич. расщепление гидрата окиси триметилпентадиен-2,4-иламмония (I-основание) и формиата I, а также расщепление иодида I действием NaOH. Гидрат окиси I дает пирилен (II), пентадиен-2,4-ол (III), альдегид $C_{10}H_{14}O$, вероятно, 2-пропенилгептадиен-2,6-аль (IV), а также $(CH_3)_2NH$ (V) и $(CH_3)_3N$ (VI). Так как III реагирует с малеиновым ангидридом, ему приписывается *транс*-конфигурация, хотя исходное в-во имеет, учитывая метод приготовления (из гидрата окиси 1,1-диметил-Δ^3-пиперидиния), несомненно, *цис*-конфигурацию. Иодид I при расщеплении в присутствии NaOH дает только смолу. Формиат I дает при нагревании в основном полимеры наряду с небольшим кол-вом диметилпентадиен-2,4-иламина (VII), V, VI и формиата III. VII получен обычным путем из бромистого 1,1-диметил-Δ^3-пиперидиния, т. пл. 315° (разл.; из сп.). Иодид I получают из VII и CH_3J в спирте, т. пл. 169°. Водн. р-р гидрата окиси I получают действием Ag_2O и перегоняют с добавкой $Ba(OH)_2$. Из дистиллата получают II, т. кип. 57,5°, $n^{20}D$ 1,4425; III, т. кип. 57°/13 *мм*; α-нафтилуретан, т. пл. 98,5—99°, с малеиновым ангидридом дает γ-лактон 3-оксиметил-Δ^4-циклогексендикарбоновой-1,2 к-ты, т. пл. 176°; IV, т. кип. 90—92°/11 *мм*, реагирует с реактивом Шиффа, гидрирование дает 2-пропилгептанол, т. кип. 92—98°/10—11 *мм*, 112—115°/14 *мм*; V выделен в виде амида *n*-толуолсульфокислоты, т. пл. 80°; VI, пикрат, т. пл. 218—219°. Разложение формиата I, полученного из гидрата окиси I и HCOOH, выделение и идентификация продуктов были проведены аналогично. Формиат III, т. кип. 82°/82 *мм*. Сообщение IV см. Chem. listy, 1952, 46, 549. Jan Kovař.

57953. Изучение синтетических курареподобных соединений. I. Синтез декаметония и его производных. Онда(合成クラーレ作用物質の研究第1.報 Decamethonium及びその誘導體の合成恩田政行)，藥學雜誌，Якугаки дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 9, 911—914 (япон.; рез. англ.)

Для изучения курареподобного действия синтезированы декаметоний и близкие по строению соединения. При получении двучетвертичных аммониевых солей взаимодействием декаметилендигалогенидов с соответствующими третичными аминами бо́льшее влияние оказывают пространственные затруднения, чем основность аминов. Из декаметилендихлорида и соответствующих вторичных аминов синтезированы декаметилендвутретичные амины, которые действием галоидного алкила превращены в двучетвертичные соли. Синтезированы следующие в-ва (приведены выход в %, т. пл. в °C): $J(CH_2)_{10}J$, 80, т. кип. 187—190°/10 *мм*, 28—30; $(C_2H_5)_2N(CH_2)_{10}N(C_2H_5)_2$, 93, т. кип. 173—176°/10 *мм*; $C_5H_{10}N(CH_2)_{10}NC_5H_{10}$, 87, т. кип. 182—183°/3 *мм*; $[R^+(CH_2)_{10}R^+]2X^-$, где R = $N(CH_3)_3$, X = J, 92, 231—233, R = $N\cdot(CH_3)_3$, X = Br, 95, 250—251, R = $N(C_2H_5)_3$, X = J, 30, 216—218° (разл.); R = $N(CH_3)(C_2H_5)_2$, X = J, 34, 228—230 (разл.); R = $CH_3NC_5H_{10}$, X = J, 3,5 248—249 (разл.); R = C_5H_5N, X = J, 78, 166—168; R = 2-CH_3-C_5H_3N, X = J, 50, 181—183; гексаметилен-*бис*-(триметиламмонийиодид), 93, 271—272 (разл.). С. И.

57954. Получение N-замещенных гидразинов из аминов и хлораминов. Даймонд, Аудрит (Preparation of N-substituted hydrazines from amines and chloramine. Diamond L. H., Audrieth L. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3131 (англ.)

Моноалкилгидразоны $RNHNH_2$ (I) получены по описанному ранее методу (РЖХим, 1956, 35808) путем алкилирования аминов с помощью NH_2Cl (II). Холодный р-р 0,04 моля II в 250 *мл* воды, 0,25 *г* желатины и 0,32 моля амина нагревают до ~ 20° за 1 час, затем 10—30 мин. при 100°. Для выделения I: А) р-р упаривают, а затем подкисляют, или Б) нейтрализуют р-р CH_3COOH, обрабатывают C_6H_5CHO или салициловым альдегидом, азин извлекают эфиром, вытяжку обрабатывают р-ром $(COOH)_2$ и упаривают. Получены соли I (указываются соль I, метод, выход в %, т. пл. °C): кислый оксалат I R = *н*-C_6H_{13}, Б, 57, 178 (из сп.); сульфат I, R = C_6H_{11}-цикло, А, сульфат, 60, 117 (из CH_3OH + эф.); дихлоргидрат I, R=аллил, А, 52, 133—135; кислый оксалат I, R = $HOCH_2CH_2$, Б, 58, 106; диоксалат I, R = $NH_2CH_2CH_2$, Б, 75, 206. Хлоргидрат аминоморфолина, т. пл. 167°. Л. Г.

57955. Свойства сульфонильной группы. XLIV. Присоединение нуклеофильных реагентов к дитретичнобутилсульфонилацетилену. II. Стратинг, Баккер (Additions nucleophiles au *bis*-tertiobutyl-sulfonyl-acetylene. II. Propriétés du groupe sulfonyle. XLIV. Strating J., Backer H. J.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 9—10, 709—716 (франц.)

Изучалось взаимодействие $(CH_3)_3CSO_2C{\equiv}CSO_2C(CH_3)_3$ (I) с аминами и некоторые превращения продуктов р-ции: I + $RNH_2 \rightarrow (CH_3)_3CSO_2(RNH)C{=}CHSO_2C(CH_3)_3$ (IIа — д, (где а R = C_6H_5; б R = 4-ClC_6H_4; в R = 2-$NO_2C_6H_4$; г RNH = $C_5H_{10}N$; д RNH = $C_6H_5NCH_3$). I реагирует только с RNH_2 с достаточно сильной основностью; дифениламин и триброманилин в эту р-цию не вступают. При смешении 0,005 моля I в C_6H_6 и 0,005 моля $C_6H_5NH_2$ (III) с последующим удалением р-рителя получен IIа, выход 1,55 *г*, т. пл. 151—153 (разл.; из бзл.+ петр. эф.). Упариванием маточного р-ра в вакууме выделяют изомер IIа, т. пл. 120° (разл.). Аналогичным образом из I и 4-$ClC_6H_4NH_2$ (IV), 2-NO_2-$C_6H_4NH_2$ (V) (нагревание 1,5 часа), $C_5H_{10}NH$ (VI) и C_6H_5 $NHCH_3$ получены соответственно: IIб, т. пл. 150° (разл.); IIв, т. пл. 145° (разл.; из петр. эф.), IIг, т. пл. 119—122° (разл.; из петр. эф.), и IIд, т. пл. 137—139° (разл.; из разб. сп.). При действии на IIа — IIв и IIд ароматич. аминов (или при р-ции I с избытком RNH_2) происходит присоединение второй молекулы амина с одновременным отщеплением $(CH_3)_3CSO_2H$ (VII): II →

→ RNHC≡CSO₂C(CH₃)₃ $\xrightarrow{RNH_2R}$ R'C = CHSO₂C(CH₃)₃ (VIII) (а R = R' = C_6H_5NH, б R = R' = 4-ClC_6H_4-NH, в R=R'=4-$(CH_3)_2NC_6H_4NH$). Из I и III (1 : 3) получен VIIIа, т. пл. 178,5—179° (из сп.); из I и IV (1 : 3)—VIIIб, т. пл. 176—177° (из *трет*-C_4H_9OH); из I и 4-$(CH_3)_2NC_6H_4NH_4$ — VIIIв, т. пл. 167,5—168,5° (разл.; из разб. сп.). В отличие от аналогичных производных ароматич. аминов IIг не реагирует с избытком VI. Приведенная схема р-ции подтверждается тем, что в случае взаимодействия I с V было выделено промежуточное в-во $2NO_2C_6H_4NHC{\equiv}CSO_2C(CH_3)_3$, т. пл. 225° (разл.). Вероятно, по этой же схеме протекает взаимодействие IIа и IIб с VI и IIб с III, в результате чего были получены VIII: R = $C_5H_{10}N$, R' = C_6H_5NH, т. пл. 120,5—121,5° (из петр. эф.); R = $C_5H_{10}N$, R' = 4-ClC_6H_4NH, т. пл. 165—165,5° (из CH_3OH) и R = C_6H_5NH, R¹= 4-Cl-C_6H_4NH, т. пл. 171—172° (из CH_3OH). Гидролиз полученных продуктов водой приводит к образованию соответствующих амидов: IIг + H_2O → $C_5H_{10}NCOCH_2$-$SO_2C(CH_3)_3$ (IX) + VII. Так, из IIа получен $(CH_3)_3$-$CSO_2CH_2CONHC_6H_5$ (X), т. пл. 159—159,5°, а из IIг — IX, т. пл. 107.5—108°. Присоединение аминов к продуктам взаимодействия I со спиртами протекает аналогично описанной р-ции I с аминами· образующиеся в-ва, присоединяя воду, превращаются в соответствующие амиды *трет*-бутилсульфонилуксусной к-ты, напр., $(CH_3)_3CSO_2C(OR){=}CHSO_2C(CH_3)_3$ (XI) + VI → [$(C_5H_{10}$-N)C(OR) = $CHSO_2C(CH_3)_3$] $\xrightarrow{H_2O}$ IX, где а R = CH_3, б R = C_2H_5. Так, при взаимодействии XIа или XIб с VI получен IX, а из XIа и III получен X. IX и X получены встречным синтезом из $(CH_3)_3CSCH_2COOH$ (т. кип. 106,5—109°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4785), при обработке 0,63 моля которой 175 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2 в 500 *мл* CH_3COOH и 135 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 5° была получена $(CH_3)_3CSO_2CH_2COOH$, выход 104 *г*, т. пл. 106—107° (из *трет*-C_4H OH), превращенная с помощью $SOCl_2$ в хлорангидрид, выход 100%, т. пл. 93—95°, из которого при взаимодействии с VI и VII были получены соответственно IX и X. Сообщение XLIII РЖХим, 1956, 6727. Р. С.

57956. О продуктах конденсации вторичных аминов с формальдегидом и тиомочевиной. Бёме, Диц, Лейдрейтер (Über Kondensationsprodukte aus sekundären Aminen, Formaldehyd und Thioharnstoff. Böhme Horst, Dietz Kurt, Leidreiter Klaus-Dieter), Arch. Pharmazie, 1954, **287/59**, № 4, 198—204 (нем.)

При конденсации эквимолярных кол-в $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$ или пиперидина (I) с тиомочевиной (II) и параформом (III) образуются производные изотиомочевины вида $(R)_2NCH_2SC({=}NH)NH_2$ (IV). Строение IV, R — CH_3 (IVа) и IV, R = C_2H (IVб) доказано встречным синтезом из диалкиламиномеркаптанов и NH_2CN. Строение IV, $(R)_2N$ = пиперидил (IVв) подтверждено его расщеплением на пиперидинометилмеркаптан и N, N-диметилгуанидин. Нагревание IV в р-рителях приводит к отщеплению II и образованию соединений (V) типа $(R)_2NCH_2NHCSNHCH_2NR_2$ (A) (в результате перегруппировки) или $(R)_2NCH_2NHC({=}NH)SCH_2CH_2N$-$(R)_2$(Б). V. ($R_2N$=пиперидил с т. пл. 152—153°) из диоксана) (Vа) получен как разложением IVв, так и р-цией пиперидинометилмеркаптана с NH_2CN. В пользу структуры A соединений V говорит образование Vа при конденсации диметилолтиомочевины с I, однако р-ция монометилолтиомочевины и I приводит к изомерному в-ву с т. пл. 142—143° (Vб), которое в отдельных случаях образуется в условиях синтеза IVв. При попытке получить IV, R=$C_6H_5CH_2$ из II, III и $(C_6H_5$-$CH_2)_2$ NH выделено только V, R = $C_6H_5CH_2$ (т-ра р-ции 110° выход 86%, т. пл. 128°). Р-ция $(C_6H_5CH_2)_2NCH_2OH$ с II привела к *бис*-дибензилметану. 15,2 *г* II, 6 *г* III и 9 *г* $(CH_3)_2NH$ выдерживают в запаянной трубке при 20° до окончания экзотермич. р-ции. IVа высаливают поташом, выход IVа 59%, т. пл. 114—115° (из этилацетата). 15 *г* III, 38 *г* II и 36,5 *г* $(C_2H_5)_2NH$ встряхивают несколько минут, IVб выделяют как IVа, т. пл. 79—80° (из этилацетата). Аналогично получен IVв, выход 65%, т. пл. 140° (из этилацетата). В некоторых случаях вместо IVв образуется Vб, который при нагревании со спирт. р-ром NaOH переходит в Vа. 2,5 *г* IVа, высушенного над P_2O_5, нагревают (30 мин., 100°) в 25 *мл* толуола, фильтруют, через несколько дней отделяют выпавший из р-ра IVа, р-р упаривают в вакууме при 25°, получают 0,8 *г* Vа, т. пл. 77—78° (осажден из этилацетата петр. эф.). Из 10 *г* IVв аналогично получено 5,5 *г* Vа. 25 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2OH$ насыщают H_2S до появления хлопьев трити формальдегида, смесь промывают 10%-ным NaOH и извлекают эфиром 90% $(C_2H_5)_2NCH_2SH$, при перегонке образует $[(C_2H_5)_2NCH_2S]_2$ (VI), т. кип. 98—100°/2 *мм*. К 0,8 *г* NH_2CN в 10 *мл* абс. эфира при охлаждении прибавляют 2,2 *г* VI, перемешивают 30 мин. при ~ 20° и выделяют IVб. Аналогично из $(CH_3)_2NC$-H_2SH (получен с выходом 69%, при перегонке дает $[(CH_3)_2NCH_2S]_2$, т. кип. 50°/2 *мм*) и NH_2CN получают IVа. 19,7 *г* $(C_6H_5CH_2)_2NH$ и 3 *г* III нагревают в токе N_2 при 120°, по охлаждении до 80° насыщают H_2S и извлекают эфиром $[(C_6H_5CH_2)_2NCH_2S]_2$, выход 87%, т. пл. 91—92°. Л. М.

57957. К исследованию алифатических карбодиимидов. Сообщение VIII. Шмидт, Каммерль, Росс, Цаллер (Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide. VIII. Mitteilung. Schmidt Erich, Kammerl Erich, Ross Dietrich, Zaller Franz), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 3, 233—237 (нем.)

Описан доступный метод получения RNCS (I) при взаимодействии $RNHCSSNH_4$ (II) и $NaOCl_2$. II получают обработкой 1 моля RNH_2, 1,25 моля CS_2 и 2,21 моля (166 *мл*) 25%-ного водн. NH_3. II (из 1 моля RNH_2) промывают 1—2 *л* воды для удаления NH_3 и суспендируют в 600 *мл* CH_2Cl_2, прибавляют по каплям при перемешивании (18°) 1 моль 80%-ного водн. $NaOCl_2$, затем перемешивают 4 часа. В случае обильного выделения серы и ее производных I экстрагируют петр. эфиром или ацетоном и фильтруют. Получены следующие I (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n^{20} *D*, d_4^{20}): CH_3CH_2CH (OCH_3), 78,4, 77/10, 1,5032, 1,0408; $CH_3CH_2CH(OC_4H)$-*н*, 89, 112—113/10, 1,4870, 0,9727; $CH_3CH_2CHN(C_2H_5)_2$, 82,4, 109—110/10, 1,5008, 0,9535; $(CH_3)_2CH$, 87; $CH_3(CH_2)_3$, 90,7; $CH_3(CH_2)_3CHN(C_2H_5)_2$, 86,8; C_6H_{11}, 95,1; C_6H_5, 91,8; 2-метоксифенил, 91,4, 131—132/11, 1,6458, 1,1878; 3-метоксифенил, 77, 129°/11, 1,6400, 1,1788; 4-метоксифенил, 93,5, 137—138/11, т. пл. 24°, 1,6470, 1,1793; 4-диметиламинофенил, 95,4, т. пл. 69—70° (из CH_3OH). Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 9458. Г. В.

57958. К исследованию алифатических карбодиимидов. Сообщение IX. Шмидт, Мосмюллер (Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide. IX. Mitteilung. Schmidt Erich, Moosmüller Fritz), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 3, 235—240 (нем.)

Cu_2Cl_2 катализирует р-цию спиртов с алифатич. или циклоалифатич. карбодиимидами (КД) при ~ 20° с образованием производных изомочевины вида RNHC-(OR'') = NR' (I). I-основания легко гидролизуются разб. к-тами с образованием соответствующего спирта и мочевины; I образуют соли. 0,002 моля Cu_2C смешивают с 1 молем КД и 1 молем безводн. спирт через несколько часов перегонкой в вакууме выделяю I. Получены I R = R' = *изо*-C_3H_7 (приведены R'' время р-ции в часах, выход I в %, т. кип. в °С, n^{20} *D* d_4^{20}): CH_3, 4, 97,8, 54/10, 1,4379, 0,88045, оксалат, выход 93,7%, т. разл. 126° (из сп.+ эф.; 1 : 2), двойная

соль с $HgCl_2$, выход 77,3%, т. разл. 111—112° (из CH_3COOH или сп.+ эф.; 1 : 1); C_2H_5, 72, 93,7, 64—65/10, 1,4340, 0,86488, двойная соль с $HgCl_2$, выход 67,6%, т. разл. 117—118° (из сп.); $CH_2CH_2OC_2H_5$, 72, 87,8, 103—105/10, 1,4414, 0,9071; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, 5, 91,8, 123/11, 1,4509, 0,88325, оксалат, выход 94%, т. разл. 136—137° (из сп.), двойная соль с $HgCl_2$, выход 84%, т. разл. 146—147° (из CH_3OH); *изо*-C_3H_7, 72, 93, 66—67/10, 1,4298, 0,8508, оксалат, выход 89,5%, т. разл. 130—131° (из сп.), двойная соль с $HgCl_2$, выход 82,2°, т. разл. 120—121° (из сп.-эф.); *трет*-C_4H_9, 28 дней, 64, 67—68/9, 1,4264, 0,8377; *трет*-C_5H_{11}, 6 дней, 50,5, 81,5—82,5/10, 1,4331, 0,8491; *н*-C_8H_{17}, 28 дней, 92,7, 140—141/10, 1,4458, 0,8569; циклогексил, 96, 92,4, 115—117/10, 1,4632, 0,9144, оксалат, выход 72,3%, т. разл. 141—142° (из воды), двойная соль с $HgCl_2$, выход 84%, т. разл. 109—110° (из CH_3COOH). Получены другие **I** (приведены R, R′, R″, время р-ции в часах, выход **I** в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): *н*-C_4H_9, циклогексил, CH_3, 24, 92,8, 132—134/11, т. пл. 30—31°, 1,4772, 0,9446; CH_3, *трет*-C_4H_9, CH_3, 72, 89,5, 51—53,5/11, 1,4460, 0,9053; CH_3, *трет*-C_4H_9, *трет*-C_5H_{11}, 6 дней, 68,4, 80—82/10, 1,4431, 0,8750; R = R′-циклогексил, R″=CH_3, 72, 93,6, 162—163/11, т. пл. 32—33°,—, —. Оксалаты **I** получались перемешиванием эквимолекулярных кол-в **I** и $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в ацетоне при 0°. Соединения с $HgCl_2$ получены добавлением р-ра $HgCl_2$ к р-ру **I** в 2 н. HCl при 0°. Е. Ц.

57959. Новые данные о получении и свойствах алкилсульфонатов и алкилхлорсульфонатов. Джеррард, Макелл, Толчер (New observations on the preparation and properties of alkyl sulphites and alkyl chlorosulphinates. Gerrard W., Machell G., Tolcher P.), Research, 1955, **8**, № 2, S7—S9 (англ.)

Изучались условия образования $(RO)_2SO$ (**I**) и ROSOCl (**II**) при взаимодействии спиртов или оксиэфиров с $SOCl_2$, р-ции **I** с HCl и $SOCl_2$ и **II** с H_2O и ROH. При гидролизе **II** может происходить не только образование ROH, HCl и SO_2, но и образование **I** с высокими выходами за счет р-ции ROH + **II** → **I** + HCl. Этой р-ции благоприятствует диспергирование HCl в воде при 0°. При расщеплении **I** сухим HCl образуется **II** и ROH_2Cl(ROH·HCl)·(ROH·HCl) реагирует с $SOCl_2$, давая **II** и 2 HCl. Образованием этого соединения возможно объясняется влияние HCl на р-цию **I** + $SOCl_2$ → 2**II**: если удалять HCl, **I** не изменяется и, выливая смесь в лед, получают ROH. Р-ция **I** с $SOCl_2$ ускоряется также пиридином ·HCl; последнее соединение способствует и р-ции разложения **II** с образованием RCl. Для преимущественного образования **I** нужно брать 1 моль $SOCl_2$ на 2 моля ROH и удалять HCl в продолжении действия $SOCl_2$; для образования **II** молярное отношение $SOCl_2$ к ROH должно быть > 1, во время р-ции HCl следует задерживать. К эфирному р-ру 1 моля ROH и 1 моля пиридина при — 10° прибавляют 0,5 моля $SOCl_2$ в эфире (4 объема эфира на 1 объем реагентов). Осаждение $C_5H_5N \cdot HCl$ заканчивают при —78°, отфильтровывают, фильтрат перегоняют. Получены **I** (перечисляются ROH, выход сульфита в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $HOCH_2COOC_2H_5$ (**III**), 81, 120/0,15, 1,4490, 1,266; $CH_3CHOHCOOC_2H_5$ (**IV**), 82, 135/0,2, 1,4488, 1,203; этил. эф. яблочной к-ты (**V**), 86, 155/0,05, 1,4526, 1,222; *n*-октанол (**VI**), 94, 117/0,05, 1,4467, 0,9353; пентанол-2 (**VII**). 84, 51/0,05, 1,4328, 0,9678; пентанол-3 (**VIII**), 81, 56/0,02, 1,4340, 0,9720. ROH постепенно прибавляют к $SOCl_2$ при — 10°, в зависимости от условий получают различные кол-ва **I** и **II**. Получены **II** (перечисляются ROH, т. кип. в °C/*мм*): **III**, 105/18; **IV**, 72—73/0,3; **V**, 93/0,07, $[\alpha]^{20}D$ — 139,72°, $n^{18}D$ 1,4690, d_4^{20} 1,290; **VII**, <15/0,05; **VIII**, 49/2,5. Пример расщепления **I**: 5,4 *г* **I** (R = н-C_8H_{17}) насыщают сухим HCl при — 10°, выливают в лед, выделяют 2,3 *г* **VI** и 2,55 *г* **I**. Удаляя HCl при — 10°/12 *мм* получают 5,2 *г* **I**. При расщеплении **II** в присутствии 1 моля $C_5H_5N \cdot HCl$ получены RCl (перечисляются RCl, т-ра р-ции в °C, время в час., выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $ClCH_2COOC_2H_5$, 70, 1, 93, 48/16; $CH_3CHClCOOC_2H_5$, 70, 1, 90, 58/13; $C_2H_5OOCCH_2CHClCOOC_2H_5$, 80, 1, 92, 111/8; 2-хлорпентан, 65,3, 57,6,—; 3-хлорпентан, 65,3, 51,2,—. Е. К.

57960. О некоторых аналогах псевдоаллицина. Болдырев Б. Г., Ивакина М. А., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 109—120

Синтезированы некоторые аналоги псевдоаллицина (**I**) — эфиры аллил-и пропилтиосульфокислот общей ф-лы $CH_2=CHCH_2SO_2SR$ (**II**) и $C_3H_7SO_2SR$ (**III**) (R = алкил), по своим свойствам близкие природному антибиотику аллицину. Нагреванием эквимолярных кол-в Na_2SO_3 и $CH_2=CHCH_2Br$ (60°) получен $CH_2=CHCH_2SO_2Na$ (**IV**), выход (неочищ.) 90%. Последний обрабатывают $POCl_3$ (105°, 3 часа), с помощью $CHCl_3$ извлекают $CH_2=CHCH_2SO_2Cl$ (**V**), выход 59,5%, т. кип. 73—75°/12—13 *мм*. 0,2 моля **V** прибавляют по каплям к 0,44 моля 33%-ного KOH в 50 *мл* воды, насыщ. H_2S (10—15°), перемешивают 1 час при ~ 20°, нагревают 10—15 мин. при 100°, обрабатывают кипящим C_4H_9OH, р-р фильтруют от KCl, при охлаждении выпадает $CH_2=CHCH_2SO_2SK$ (**VI**), выход 54,5%, т. пл. 147—148° (из сп.); при подкислении HCl разлагается. К р-ру 0,034 моля **VI** в 45 *мл* ацетона (очищен перегонкой над $KMnO_4$) и 1 *мл* воды прибавляют 0,034 моля $CH_2=CHCH_2Br$, через 24 часа (~ 20°) осадок отделяют, фильтрат продувают воздухом и упаривают в вакууме 1—2 *мм* (0,5 часа), оставшееся масло промывают водой и извлекают эфиром **I**, выход 71%, разлагается при перегонке в вакууме 1—2 *мм*. В аналогичных условиях получены **II** (R = C_2H_5), выход 0,3% (при большом избытке C_2H_5Br выход 10%), разлагается при перегонке; и **II** (R = C_3H_7), выход 7,65%, неустойчив. Р-ция **VI** с C_4H_9Br, *изо*-C_3H_7Br и *изо*-C_4H_9Br не идет. Аналогично **IV** получен $C_3H_7SO_2Na$, выход 97%. Действием 1,1 моля $POCl_3$ на 0,37 моля смеси $C_3H_7SO_2Na$ и NaBr (извлечение $CHCl_3$) получен $C_3H_7SO_2Cl$, выход 62,7%, т. кип. 77—79°/11—13 *мм*, слезоточивая жидкость. Аналогично **VI** из 0,16 моля $C_3H_7SO_2Cl$, 0,32 моля KOH, насыщ. H_2S, в 35 *мл* воды образуется $C_3H_7SO_2SK$ (**VII**), выход 71%, т. пл. 135—136° (из сп.). Р-цией **VII** с бромистыми алкилами аналогично **I** получены **III** (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, d_{20}^{20}): C_2H_5, 36, 128—129/10 (или 40?), 1,1301; C_3H_7, 76,4, 120/4, 1,0980; $CH_2=CHCH_2$, 71,4, 118—119/4, 1,1209; *изо*-C_3H_7, 5,6,—, —; C_4H_9, 42, 138—139/10, 1,0568. **III** перегоняются в вакууме без разложения. Все **II** и **III** обладают устойчивым иногда отвратительным запахом чеснока или лука. Дано предположительное объяснение малой устойчивости аллицина, **I** и **II**. Е. Ц.

57961. Соли аминометионатов. II. Оптимальные условия образования кислого аминометионата кали. Баннард, Росс (Aminomethionate salts. II. Optimum conditions for formation of monopotassium aminomethionate by the von Pechmann and Manck process. Bannard R. A. B., Ross J. H.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 5, 317—323 (англ.)

Изучались оптимальные условия р-ции образования $NH_2CH(SO_3K)SO_3H$ (**I**) (Pechmann, Manck P., Ber., 1895, 28, 2374—2383) действием KCN на р-р $KHSO_3$, нагреванием образующегося р-ра, нейтр-цией HCl к-той и последующим подкислением р-ра. Выяснено влияние pH на регенерацию **I** из р-ра, на выход **I**, зависимость соотношения pH-выход от теплового режима, влияние мол. отношения SO_2: CN на выход **I**. Выска-

зано предположение, что р-ция образования аминометионатных солей аналогична образованию α-оксисульфонатов взаимодействием бисульфитов с карбонильными соединениями. Максим. регенерация I из 92%-ного водн. р-ра получается при 25° и pH < 3, в этих условиях растворимость I составляет 1 *г*/100 *мл*. Изучение влияния pH на выход I проводилось в пределах значений pH 6,60—9 (приведена таблица режима нагревания для получения I). Максим. выход I $\sim$ 60% получен при pH 7,85. Наиболее вероятной причиной максим. выхода при данном значении pH является то, что этот уровень pH соответствует максим. стабильности $NH_2CH(SO_3K)_2$ (II), поскольку найдено, что I разлагается в водн. р-ре с выделением SO_2, а II в щел. р-ре с регенерацией сульфита и цианида и что эквивалентная точка при потенциометрич. титровании 0,01 *M* I с помощью 0,01 *M* KOH соответствует pH 8. Повидимому, избыток ионов SO_3^{2-} или HSO_3^- мешает образованию солей аминометионата, так как ни I, ни II не были получены при pH, при котором в р-ре присутствует исключительно один из этих ионов. Изменение начальной т-ры р-ции от 25° до 40° или 10° при прочих равных условиях не оказывает влияния на выход I. Скорость нагревания не отражается на отношении между pH и выходом I при условии, если т-ра повышается на $\sim$ 1° в мин. При изменении соотношения SO_2 : CN в широких пределах максим. выход I в пересчете на KCN получен при SO_2 : CN, равном 2,3. Приведены кривые зависимости регенерации I из водн. р-ров II от pH, соотношения pH и выхода I при различных условиях нагревания. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 39429. Т. К.

57962. Применение эфиров циклических β-кетокислот в реакции Карроля. Д р ё, К о л о н ж (Utilisation des esters d'acides β-cétoniques cyclaniques dans la réaction de Carroll. D r e u x J a c q u e s, C o l o n g e J e a n), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1312—1315 (франц.)

Реакция Карроля (Carroll, J. Chem. Soc., 1940, 704) распространена на этиловые эфиры β-циклanонкарбоновых к-т. Эффективность применяемых катализаторов CH_3OK и (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (I) была исследована на примере р-ции ацетоуксусного эфира (II) с линалолом (III). При нагревании (9 час.) 32,5 *г* II и 38,5 *г* III в присутствии C_2H_5OK или 1,5 *г* I с удалением образующегося этанола, выход геранилацетона 74%, без катализатора — 18,5%, т. кип. 122°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 78°. По 0,25 моля 2,3-диметилпентен-1-ола-3 (IV) и II и 1 *мл* 2 н. K в CH_3OH или 1,5 *г* I нагревают 40 час. с удалением спирта, выход 5,6-диметилоктен-5-она-2 30%, т. кип. 195°/747 *мм*, $n^{21}D$ 1,4515, d_4^{21} 0,864; семикарбазон, т. пл. 138° (из сп.). Аналогично получают: из IV и этилового эфира циклопентанон-2-карбоновой к-ты (V) (37 час.) 2-(2',3'-диметилпентен-2'-ил)-циклопентанон, выход 54,5%, т. кип. 118°/12 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4703, $d_4^{22,5}$ 0,937 семикарбазон т. пл. 183,5° (из сп.); из III и V (8 час.) — 2-геранилциклопентанон, выход до 54%, т. кип. 160°/12 *мм*, $n^{21}D$ 1,4871, d_4^{21} 0,916, семикарбазон, т. пл. 126° (из водн. сп.); из фенилвинилкарбинола (VI) и V (4 часа) — 2-циннамилциклопентанон, выход 30%, т. кип. 178°/12 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,5596, $d_4^{20,5}$ 1,034; семикарбазон т. пл. 207° (из сп.); из коричного спирта (VII) и V в присутствии небольшого кол-ва гидрохинона — 2-(1-фенилпропен-2-ил)-циклопентанон (VIII), выход 34%, т. кип. 149°/12 *мм*, $n^{18}D$ 1,5423, d_4^{18} 1,037, семикарбазон т. пл. 145,5° (из сп.). При проведении последней р-ции без удаления C_2H_5OH выход VIII снижается до 22% и удается выделить коричный эфир циклопентанон-2-карбоновой к-ты, выход 16%, т. пл. 146° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 133° (из сп.). Аналогично V получают: из III и этилового эфира циклогексанон-2-карбоновой к-ты (IX) (7 час.) 2-геранилциклогексанон, выход 68%, т. кип. 170°/14 *мм*, $n^{22}D$ 1,4906, d_4^{22} 0,917; семикарбазон т. пл. 96° (из водн. CH_3OH); из VI и IX (3 часа) — 2-циннамилциклогексанон, выход 33%, т. кип. 193°/15 *мм*, $n^{24}D$ 1,5620, d_4^{24} 1,027; семикарбазон т. пл. 174° (из водн. сп.); из VII и IX в присутствии гидрохинона (7 час.) — 2-(1-фенилпропен-2-ил)-циклогексанон, выход 34%, т. кип. 170—171/14 *мм*, $n^{21}D$ 1,5400, d_4^{21} 1,029; семикарбазон т. пл. 197° (из водн. сп.). Е. Ш.

57963. Циклопропановые углеводороды из гамма-бромэфиров. Г р а г с о н, Г р и н л и, Д е р ф е р, Б у р д (Cyclopropane hydrocarbons from gamma-bromoethers. G r a g s o n J. T., G r e e n l e e K. W., D e r f e r J. M., B o o r d C. R.), J. Orgna. Chem., 1955, **20**, № 3, 275—282 (англ.)

Разработан метод получения циклопропановых углеводородов из γ-бромэфиров, заключающийся в деалкоксибромировании γ-бромэфиров при помощи Mg при 100—140° (в среде толуола или ксилола). Указанным путем синтезированы этил (I)-, *н*-пропил (II)-, *н*-бутил (III)-, фенил (IV)- и 1,2-диметилциклопропан (V), а также циклопропан (VI). Получить циклобутан действием Mg на 1-этокси-4-бромбутан не удалось: основным продуктом р-ции является *н*-бутилэтиловый эфир. При действии Zn на 1-этокси-3-бромпропан (VII) в различных р-рителях единственным продуктом р-ции оказался *н*-пропилэтиловый эфир вместо ожидавшегося VI. Для получения I добавляют 3,4 моля 3-этоксипропионового альдегида (VIII) в эфире (1 : 1) к 5 молям C_2H_5MgBr в 800 *мл* эфира при 0°, получают 1-этокси-3-оксипентан (IX), выход 51%, т. кип. 94°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4224, d_4^{20} 0,8918. Из 1,55 моля IX и 0,51 моля PBr_3 (12—18 час. при т-ре от — 20 до — 10° и 5 дней при обычной т-ре) получен 1-этокси-3-бромпентан (X), выход 57%, т. кип. 99°/57 *мм*, $n^{20}D$ 1,4489, d_4^{20} 1,1841. 0,87 *г-атом* Mg покрывают тетрагидрофураном, добавляют немного X и J_2, нагревают, и, после того как начнется р-ция, вводят 0,87 моля X в тетрагидрофуране (1 : 1). Затем прибавляют 250 *мл* ксилола, кипятят 1 час, отгоняют в-ва, кипящие до 135°, из дистиллата выделяют перегонкой на колонке I, выход 51%, т. кип. 35,95—35,98° (760 *мм*), $n^{20}D$ 1,3783, d_4^{20} 0,6843. Для получения II синтезируют 1-этокси-3-оксигексан (из 3,92 моля VIII и *н*-C_3H_7MgBr), выход 56%, т. кип. 95,5°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4253, d_4^{20} 0,8840, из 320 *г* которого и 216 *г* PBr_3 получают 1-этокси-3-бромгексан, выход 46%, т. кип. 87°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4508, d_4^{20} 1,1602; последний (208 *г*) превращают во II (в эфире, с последующим добавлением толуола и отгонкой продуктов р-ции до 111°), выход 28%, т. кип. 69,15°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,3930, d_4^{20} 0,7112. Для получения III синтезируют 1-этокси-3-оксигептан (из 4,5 моля *н*-C_4H_9MgCl и 4,2 моля VIII), выход 65%, т. кип. 92°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4294, d_4^{20} 0,8789, а из него — 1-этокси-3-бромгептан, выход 50%, т. кип. 102°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4537, d_4^{20} 1,1422, из 207 *г* которого получают III (аналогично I, с последующей очисткой на силикагеле при 10—15° для удаления примеси ксилола), выход 23%, т. кип. 99,50°/760 *мм*, т. пл. —124,7°, $n^{20}D$ 1,4042, d_4^{20} 0,7285. III получен также встречным синтезом: р-цией акролеина с *н*-C_4H_9MgCl получен гептен-1-ол-3, выход 59%, т. кип. 81°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4337, d_4^{20} 0,8361, который превращен в соответствующий бромид (выход 71%); последний при действии HBr-газа в присутствии перекиси бензоила дает

1,3-дибромгептан, выход 83%, т. кип. 104°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4995, d_4^{20} 1,5152, который превращают в **III** с помощью Zn в водн. спирте. Для получения **IV** синтезируют 1-этокси-3-окси-3-фенилпропан (из 5 молей C_6H_5MgBr и 4 молей **VIII**), выход 69%, т. кип. 122°/4 *мм*, 126°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5093—1,5096, d_4^{20} 1,0173, а из него 1-этокси-3-бром-3-фенилпропан (**XI**), выход 65%, т. кип. 135—139°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5182, d_4^{20} 1,2430. **XI** (0,74 моля) при действии Mg с последующим нагреванием в дициклогексиле (3 часа) дает **IV**, выход 5%, т. кип. 165° (неиспр.), $n^{20}D$ 1,526. Получить **IV** из **XI** с помощью Zn в спирте не удалось. Для получения **VI** моноэтиловый эфир триметиленгликоля, т. кип. 160—161°, $n^{20}D$ 1,4158, превращают в **VII**, выход 58%, т. кип. 149,1—149,4°, $n^{20}D$ 1,4449, d_4^{20} 1,2773, из 0,5 моля которого синтезируют **VI** (аналогично **I**, но вместо ксилола берут толуол), выход 52%, т. кип. от —33 до—30°. Для синтеза **V** получают 2-этокси-4-оксипентан (**XII**) из 3,84 моля пентандиола-2,4, 2 *г-атом* Na и 2,1 моля C_2H_5Br, выход 50%, т. кип. 165—166°, $n^{20}D$ 1,4158, d_4^{20} 0,8750. **XII** (1 моль) при действии 0,38 моля PBr_3 дает 2-этокси-4-бромпентан, выход 54%, т. кип. 63—64°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4390, d_4^{20} 1,1568, который превращают в **V**, выход 49% (смесь *цис-* и *транс-*изомеров), т. кип. 28—38° (неиспр.), $n^{20}D$ 1,3726—1,3832.
А. Ф.

57964. Исследование новых путей получения труксиновых кислот. **А г и р р е - О д е** (Estudio sobre nuevas posibilidades de obtencion de acidostruxinicos. A q u i r r e O d e F e r n a n d o), Scientia (Valparaîso), 1953, **20**, № 3, 169—185 (исп.)

Исследовалась возможность получения труксиновых к-т путем взаимодействия *транс-*стильбена с ангидридом малеиновой к-ты, с фумаровой к-той, а также с диметиловыми эфирами этих к-т и с их металлич. солями (K, Mn, Co, Cu). Опыты, проводившиеся при облучении бинарных смесей солнечными и УФ-лучами, с применением или без применения дополнительных факторов (р-ритель, нагревание, катализаторы: J_2, хинолин и C_6H_5COOOH), оказались безуспешными. Приведены данные о растворимости вышеупомянутых соединений в воде и в органич. растворителях. Г. В.

57965. 1,1,2,2,4,4,5-Гептахлорциклогексан, т. пл. 119-120° (1*ЭП*, 2*ЭП*, 4*ЭП*, 5*Э*). Р и м ш н е й д е р, Б е к е р, С и м о д з а в а, Л а м п а р с и (1,1,2,2-4,4,5-Heptachlor-cyclohexan vom Schmelzpunkt 119—120° (1ea 2ea 4ea 5e). R i e m s c h n e i d e r R., B ä k e r S., S h i m o z a w a J. T., L a m p a r s y D.), Z. Naturforsch., 1954, **9b**, № 12, 799 (нем.)

1, 1, 2, 2, 4, 4, 5-Гептахлорциклогексан (**I**), т. пл. 119—120°, выделенный ранее из продуктов хлорирования 1*Э*, 2*Э*, 4*П*, 5*П*-тетрахлорциклогексана, т. пл. 174°, получен хлорированием 1*Э*, 1*П*, 2*Э*, 2*П*, 4*Э*, 5*Э*-гексахлорциклогексана с т. пл. 109—110° (**II**) (1,3 *г* **II** в р-ре 0,7 *г* Cl_2 в 3,5 *мл* CCl_4 облучают 2 часа солнечным светом, выход **I** 61%). Действием жидкого Cl_2 на **I** получают 1*ЭП*, 2*ЭП*, 3*Э*, 4*ЭП*, 5*Э*, 6*Э*-эннеахлорциклогексан, т. пл. 95°, и 1(*Э*), 2(*Э*), 3*ЭП*, 4*ЭП*, 5*ЭП*, 6 *ЭП*-декахлорциклогексен, т. пл. 96°. **I** при обработке 1 н. метанольным KOH (15 мин.) дает 1, 2, 4, 5-тетрахлорбензол, т. пл. 140°. На основе указанных р-ций образования и превращения **I** и на основе измерения дипольного момента (вычислено 0,82 *D*, найдено 0,69 *D*) авторы считают, что **I** имеет конфигурацию 1*ЭП*, 2*ЭП*, 4*ЭП*, 5*Э*. Л. П.

57966. Диенон-фенольная перегруппировка. III. Перегруппировка 6,6-диметилциклогексадиен-2,4-она. М а р в е л л, М а г у н (The dienone-phenol rearrangement. III. Rearrangement of 6,6-dimethyl-2,4-cyclohexadienone. M a r v e l l E l l i o t N., M a g o o n E u g e n e), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **7**, № 9, 2542—2543 (англ.)

При перегруппировке 6,6-диметилциклогексадиен-2,4-она (**I**) образуется 2,3-диметоксифенол (**II**) в соответствии с механизмом, предложенным Арнольдом (Arnold R. T., Buckley J. S., Richter J., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2322). Это подтверждает высказанное ранее мнение авторов (см. сообщение II, РЖХим, 1955, 48812) о причинах отступления от этого механизма в случае диенон-фенольной перегруппировки циклогексадиенонов, содержащих конденсированное бензольное кольцо. **I** синтезирован по схеме: 2-бром-6,6-диметилциклогексанон (**III**) → 6,6-диметилциклогексен-2-он-(**IV**) → 4 (?)-бром-6,6-диметилциклогексен-2-он (**V**) → **I**. Из 0,135 моля **III** и 53 *мл* γ-коллидина (40 мин., 135—140°) получают **IV**, выход 56%, т. кип. 73—76°/21 *мм*, n^{20} *D* 1,4988, d^{20} 0,9808; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 167—168°. При гидрировании на Pt/PtO_2 **IV** дает 6,6-диметилциклогексанон (**VI**). 0,09 моля **IV** и 0,037 моля N-бромсукцинимида в 100 *мл* CCl_4 кипятят 5 час., выход **V** 61%, т. кип. 111—116°/15 *мм*. Из 0,05 моля **V** и 45 *г* хинальдина перегонкой (135—140°, пропускание N_2) получают **I**, выход 30%, т. кип. 84—91°/40 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, красная форма, т. пл. 183°, после расплавления переходит в желтую форму, т. пл. 275° (разл.). **I** при гидрировании на Pt/PtO_2 дает **VI**. **I** при стоянии полимеризуется. 0,005 моля **I**, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 капель H_2SO_4 выдерживает 6,5 часа, из полученного масла выделяют **II**, идентифицированный в виде фенилуретана. В. С.

57967. Реакция хлористого трифенилтетразолия с алициклическими кетонами. А у т е р х о ф ф, Ц е й с н е р (Die TTC-Reaktion mit alicyclischen Ketonen. A u t e r h o f f H., Z e i s n e r G.), Arch. Pharmazie, 1954, **287/59**, № 9—10, 541—543 (нем.)

В присутствии 0,5 н. р-ра NaOH циклопентанон (**I**) и циклогексанон (**II**) в отличие от легко окисляющихся в этих условиях циклич. α-кетонов не реагируют с хлористым трифенилтетразолием (**III**). При выдерживании 4 дня в присутствии 2 н. NaOH и **III** из **I** образуются адипиновая (**IV**), капроновая (**V**) и глутаровая (**VI**) к-ты (суммарный выход к-т 65%), из **II**—**VI**, валериановая (**VII**) и янтарная (**VIII**) к-ты (суммарный выход к-т 6,5%). В тех же условиях, но в отсутствие **III** в качестве продуктов щел. гидролиза из **I** образуются только **IV** и **V**, а из **II**—**VI** и **VII**. Следовательно, продуктами окисления **I** и **II** под действием **III** являются соответственно **VI** и **VIII**. М. Л.

57968. 1,2,3,4-Тетрахлорциклопентадиен-1,3. Р ё д и г, Х ё р н и г (Über 1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien-(1,3). R o e d i g A l f r e d, H ö r n i g L o t h a r), Chem. Ber., 1955, **88**, № 12, 2003—2011 (нем.)

Изучены р-ции диеновой конденсации, диазосочетания и оксимирования 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена (**I**), образующегося при восстановлении гексахлорциклопентадиена (**II**). При кипячении с лед. CH_3COOH **I** димеризуется в 4,7-эндометилен-2, 3, 3а, 4, 5, 6, 7, 7а-октахлор-3а, 4, 7, 7а-тетрагидроинден (**III**). **I** вступает в диеновую конденсацию легче чем **II**, но менее активен, чем циклопентадиен. При конденсации **I** с малеиновым ангидридом (**IV**) и последующем гидролизе получают бицикло-[2,2,1]-1,4,5, 6-тетрахлоргептен-5-дикарбоновую-2,3 к-ту (**V**). Конденсация **I** с 1 молем *n*-бензохинона (**VI**) приводит к 5,8-эндометилен-5,6,7, 8-тетрахлор-4а, 5, 8, 8а-тетрагидронафтохинону-1,4 (**VII**), а с 0,5 моля **VI** — к 1,4; 5,8-*бис-*эндометилен-1,2,3,4,5,6,7,8-октахлор-1, 1а,4,4а, 5,5а 8,8а-октагидроантрахинону (**VIII**). Диеновым синтезом **I** с CH_2=CHCN получают бицикло-[2,2,1]-1,4,5, 6-тетрахлоргептен-5-нитрил-3 (**IX**); с нафтохиноном-1,4 **I** конденсируется в 5,8-эндометилен-5,6,7,8-тет-

рахлор-5,5a,8,8a-тетрагидроантрахинон-9,10 (**X**), а с циклопентадиеном (**XI**) образует 4,7-эндометилен-4,5,6,7-тетрахлор-3a,4,7,7a-тетрагидроинден (**XII**). Под влиянием конц. H_2SO_4 **I** превращается в 2,3, 4-(или 2, 3, 5)-трихлорциклопентен-2-он-1 (**XIII**), а при бромировании и хлорировании дает соответственно 1, 2, 3, 4-тетрахлор-1,4-дибромциклопентен-2 (**XIV**) и 1, 1, 2, 3, 4, 4-гексахлорциклопентен-2 (**XV**), образующий при нагревании с конц. H_2SO_4 2,3-дихлорциклопентен-2-дион-1,4 (**XVI**), в то время как **XIV** в тех же условиях отщепляет HBr. **I** в солянокислом р-ре сочетается с n-$O_2NC_6H_4N_2$ $[BF_4]$ (**XVII**) и с $C_6H_5N_2Cl$, образуя фенилгидразоны (**XVIII**) и (**XIX**). В тех же условиях 1,2,3,4-тетрафенилциклопентадиен-1,3, флуорен (**XX**) и инден (**XXI**) не вступают в диазосочетание и таким образом **I** в отношении кислотности CH_2-группы значительно превосходит указанные углеводороды. В кислой среде **I** реагирует в присутствии HCl с C_2H_5ONO, образуя оксим 1, 2, 3, 4-тетрахлорциклопентадиен-1,3-она-5 (**XXII**), в то время как **XI** и **XXI** в тех же условиях дают нитрозохлориды, а **XX** не реагирует вовсе. **XXII** легко гидролизуется 30%-ной H_2SO_4, однако образующийся при этом кетон немедленно димеризуется и отщепляет CO, превращаясь в перхлоринденон (**XXIII**). К р-ру 68,5 *г* **II** в 150 *мл* лед. CH_3COOH добавляют (45 мин., 16—20°) 40 *г* Zn-пыли; смесь вливают в воду т-ры 40—50°, отфильтровывают **I**, выход 80%, т. пл. 63,5—64° (из петр. эф. или CH_3OH). 10 *г* **I** в 20 *мл* CH_3COOH кипятят 10 час., удаляют р-ритель, выход **III** 61%, т. пл. 192—193° (из CH_3OH). Смесь 10,2 *г* **I**, 4,9 *г* **IV** и 3,5 *мл* толуола нагревают до 100°, по окончании экзотермич. р-ции нагревают еще 5—10 мин. при 100°; продукт р-ции при кипячении с водой (10 мин.) дает **V**, выход 81,2%, т. пл. 185—190° (разл.; из воды). Кипячение (4 часа) 0,6 *г* **I** и 0,3 *г* **VI** в 1 *мл* толуола приводит к **VII**, выход 66%, т. пл. 168—173° (разл.; из CH_3OH воды, 4 : 1). 10 *г* **I**, 6,5 *г* **XI** и 0,1 *г* гидрохинона и 5 *мл* толуола нагревают медленно до 75—80°, по окончанию экзотермич. р-ции нагревают еще 20—30 мин. при 85° и перегонкой выделяют **XII**, выход 47%, т. кип. 148—149,5°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5543. Перемешивают (19—22°, 3 часа) 10 *г* **I** и 100 *мл* конц. H_2SO_4, выливают смесь на лед и после обработки получают **XIII**, выход 82,4%, т. кип. 121,5—122°/15 *мм*. 10 *г* **I**, 5,3 *г* $CH_2{=}CHCN$, 0,5 *мл* лед. CH_3COOH и 0,1 *г* гидрохинона нагревают 16 час. при 90—95°, отфильтровывают полимеры, отгоняют **I**, обработкой остатка CH_3OH получают **IX**, выход 31,7%, т. пл. 94° (из CH_3OH-воды, 4 : 1). Смесь 6,8 *г* **I** и 1,8 *г* **VI** в 2 *мл* толуола выдерживают 4,25 часа при 105—110° и 12 час. при 20°, отфильтровывают **VIII**, т. пл. 221—222° (из лед. CH_3COOH). 1,8 *г* **I** и 1,4 *г* нафтохинона-1,4 в 1 *мл* толуола нагревают 10 мин. при 130—135° и 10 мин. при 140°; по охлаждении выпадает **X**, выход 68,7%, т. пл. 186—189° (разл.; из CH_3OH). Через р-р 19 *г* **I** в 150 *мл* CCl_4 пропускают Cl_2 в течение 5 час. при 20°, выход **XV** 67%, т. кип. 115—117°/17 *мм*, т. пл. 39—40,5°. Перемешивают (50—60°, 1,5 часа) смесь 5 *г* **XV** и 50 *мл* конц. H_2SO_4, смесь выливают на лед и отфильтровывают **XVI**, выход 90%, т. пл. 163—163,5° (из CH_3OH). Р-ция 1 *г* **I** в 40 *мл* петр. эфира с 2 *г* Br_2 (10—15 мин. при 20°) приводит к **XIV**, выход 74,6%, т. пл. 67,5—68° (из петр. эф.). К р-ру 3,5 *г* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в 20 *мл* CH_3OH добавляют 0,5 *мл* насыщ. р-ра HCl в CH_3OH, 4 *г* *изо*-$C_5H_{11}ONO$ и через 5—10 мин. р-р 5,5 *г* **I** в 50 *мл* CH_3OH, выдерживают смесь 30—45 мин. и отфильтровывают **XIX**, выход 91,5%, т. пл. 136—137° (разл.; из CH_3OH). К р-ру 5 *г* **I** и 6 *г* **XVII** в 350 *мл* CH_3OH добавляют 30 *мл* насыщ. р-ра HCl в CH_3OH, перемешивают 45 мин. при 20° и отфильтровывают **XVIII**, выход 81,4%, т. пл. 206° (разл.; из лед. CH_3COOH). К 45 *г* **I** в 250 *мл* CH_3OH при 20° добавляют 60 *мл* C_2H_5ONO и затем 60 *мл* насыщ. р-ра HCl в CH_3OH, выдерживают 8 дней при 20° в закрытом сосуде и после обработки получают **XXII**, выход 66,1%, т. пл. 167° (разл. из CCl_4). Смесь 8 *г* **XXII**, 40 *мл* конц. H_2SO_4, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 120 *мл* воды кипятят 3 часа 15 мин., получают **XXIII**, выход 73,7%, т. пл. 149° (из CH_3OH). Л. Б.

57969. Соединения ряда трополона. Даниэльсон (Tropolon-föreningar. Danielsson Bengt), Farmac. revy, 1956, 55, № 15, 245—252 (швед.)

Обзор, посвященный фармакологически активным трополоновым соединениям. Библ. 6 назв. Г. В.

57970. Окисление циклооктена селенистой кислотой. Азатян В. Д., Гюли-Кевхян Р. С., Докл. АН АрмССР, 1955, 21, № 5, 209—213 (рез. арм.)

При окислении циклооактена (**I**) с помощью H_2SeO_3 в присутствии $(CH_3CO)_2O$ образуется смесь ацетатов циклооктенола-3 (**II**) и циклооктендиола-3,8 (**III**). Гидролиз **II** приводит к циклооктенолу-3 (**IV**), строение которого доказывается гидрированием его над Pt-чернью в циклооктанол. Окисление **II** дает **III**. К 0,1 моля **I**, 11 *г* лед. CH_3COOH, 11 *г* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,035 моля H_2SeO_3 при 70—75°, нагревают 25 час. при 100—110°, выход **II** 38,5%, т. кип. 113—115°/27 *мм*, $n^{20}D$ 1,4813, d_4^{20} 0,9937, выход **III** 7%, т. кип 138—160°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4835, d_4^{20} 1,0920. К 0,11 моля **I**, 28 *г* лед. CH_3COOH и 28 *г* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют в 3 порции 0,043 моля H_2SeO_3 при 70—75°, нагревают 10,5 часа при 115—117°, перегонкой с водяным паром получают 5 *г* **II**, из остатка выделяют 5,6 *г* **III**. К 0,04 моля **II** в 15 *г* CH_3COOH и 15 *г* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 0,02 моля H_2SeO_3 при 80—85°, нагревают 13 час. при 110—120°, выход **III** 27%. 8 *г* **II**, 35 *г* $Ba(OH)_2$ и 125 *мл* воды нагревают 24 часа, выход **IV** 75%, т. кип. 101,5—103,5°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000, d_4^{20} 0,9655. Л. П.

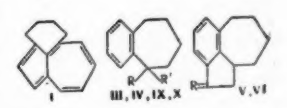
57971. Об азуленах. Байус (Beiträge zur Kenntnis der Azulene. Bajusz E.), Pharmazie, 1956, 11, № 3, 179—190 (нем.)

Обзор по химии фармакологически активных азуленов. Библ. 39 назв. Г. В.

57972. Азулены и родственные вещества. Часть VIII. 1,8-тетраметиленазулен. Дев (Azulene and related substances. Part VIII. 1 : 8-tetramethylene-azulene. Dey Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 8, 513—524 (англ.)

1,8-Тетраметиленазулен (**I**) синтезирован по схеме: 2,3-бензосуберон (**II**) → метиловый эфир 1-бензоциклогептил-1-оксиуксусной к-ты (**III**) → бензоциклогептилуксусная к-та (**IV**) → 3,4-тетраметилениндanон-1 (**V**) → 1,7-тетраметилениндан (**VI**) [+ диазоуксусный эфир (**VII**)] → *x*-карбэтокси-1, 2, 3, 3a-тетрагидро-**I** (**VIII**) → **I**. **IV** получена также по схеме: **II** → этиловый эфир бензоциклогептилиденциануксусной к-ты (**IX**) → этиловый эфир бензоциклогептилциануксусной к-ты (**X**) → **IV**. При дегидрогенизации **VI** и 1-метил-3,4-тетраметилениндена (**XI**) не удалось получить соответствующие 1,8-триметиленазулены. Исходный **II** получают циклизацией σ-фенилвалериановой к-ты в присутствии полифосфорной к-ты (ПФК), выход 82%, т. кип. 115°/3,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5610; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 210,5° (из бзл.-сп.).

III R = CH_2COOCH_3; R′ = OH; **IV** R = CH_2COOH; R′ = H; **V** R = O; **VI** R = H_2; **IX** RR′ = = C(CN)COOC$_2$H$_5$; **X** R = = CH(CN)COOC$_2$H$_5$; R′ = H.



III получают по Реформатскому кипячением 32 *г* **II** с 45,9 *г* метилового эфира бромуксусной к-ты и 13,08 *г*

активированной Zn-пыли, выход 94%, т. кип. 142—143°/0,6 *мм*, т. пл. 61—64°. 42 *г* **III** нагревают 90 мин. на кипящей водяной бане со 100 *мл* 95%-ной HCOOH и образующийся ненасыщ. эфир (**XII**) экстрагируют эфиром, выход 90,4%, т. кип. 122°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5525. 33 *г* **XII** в р-ре NaOH (65 *г* NaOH в 400 *мл* воды) перемешивают 2 часа с 33 *г* скелетного Ni, а затем 4 часа при 90—95°, разбавляют водой и подкисляют H_2SO_4, выход **IV** 93%, т. кип. 155°/0,6 *мм*, т. пл. 99—101° (из разб. CH_3COOH). 8 *г* **II** конденсируют с 6,2 *г* этилового эфира циануксусной к-ты в р-ре C_6H_6 в присутствии 1,06 *г* бензиламина и 3 *мл* лед. CH_3COOH, выход **IX** 75—82,6%, т. кип. 160°/0,4 *мм*, n^{29} *D* 1,5525, d_4^{29} 1,102. 25,5 *г* **IX** в спирт. р-ре гидрируют над 500 *мг* Pt (из PtO_2), выход **X** 89,5%, т. кип. 160°/0,7*мм*, $n^{25}D$ 1,5270, $d^{25}{}_4$ 1,084. 23 *г* **X** кипятят 18 час. со 115 *мл* HCl и 23 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 50 *мл* HCl и снова кипятят 20 час., получают **IV**, выход 60%, и нитрил **IV**, выход 20%, т. пл. 67—68° (из бзл.-петр. эф.). При нагревании **IV** с ПФК выход **V** 86—92%, т. кип. 140°/1 *мм*, т. пл. 124° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 242° (из бзл.). При применении в качестве циклизующего агента $SnCl_4$ или $AlCl_3$ выход **V** составляет соответственно 82,8 и 86%. **V** восстанавливают по Клемменсену, образующийся **VI** хроматографируют из р-ра в петр. эфире на активированном силикагеле и вымывают петр. эфиром, выход 75,5%, т. кип. 120°/6 *мм*, n^{28} *D* 1,5575. При восстановлении **V** по Кижнеру — Вольфу выход **VI** составляет 60%. К 12 *г* **VI** прибавляют за 6 час. при 130—140° (в присутствии нескольких кусочков пемзы) 4 *мл* **VII**, нагревают 1 час при 160—165°, фракционированием выделяют непрореагировавший **VI** и вновь обрабатывают его **VII** (операцию повторяют 5 раз), общий выход **VIII** 6,6 *г*, т. кип. 170—175°/2 *мм*. **VIII** омыляют кипячением 10 час. со спирт. р-ром KOH, выход соответствующей к-ты (**XIII**) 77%, т. кип. 140°/7·10^{-3} *мм*. Дегидрогенизация и декарбоксилирование **XIII** протекают одновременно при пропускании 3 *г* **XIII** в спец. аппаратуре над 20%-ным Pd/C при 320—340° и 35—40 *мм* в атмосфере N_2, образовавшийся **I** хроматографируют на Al_2O_3, вымывают петр. эфиром и переводят в тринитробензолат, выход 140 *мг*, т. пл. 137—139° (из сп.). Хроматографированием р-ра 100 *мг* тринитробензолата **I** в C_6H_6-петр. эфире на Al_2O_3 с последующим вымыванием смесью петр. эфир + эфир (4 : 1) получают чистый **I**, выход 30 *мг*, т. пл. 47—48°. **XI** получают действием CH_3MgJ (из 2,8 *г* CH_3J и 0,29 *г* Mg) на 1,86 *г* инданона (**XIV**) с последующей дегидратацией образующегося карбинола действием HCOOH, выход 0,7 *г*, т. кип. 109°/1 *мм*, т. пл. 51—53°; тринитробензолат, т. пл. 87—90° (из сп.). Из **XIV** по Реформатскому аналогично **IV** через промежуточно образующийся эфир I-инданилиденуксусной к-ты (выход 75%, т. кип. 135—145°/3 *мм*) получена 1-инданилуксусная к-та, выход 90%, т. кип. 144—148°/0,7 *мм*, т. пл. 60—61° (из разб. CH_3COOH). Приведены видимый и УФ-спектры **I**. Часть VII см. РЖХим, 1956, 35828. Л. Х.

57973. Фенилирование азулена. **Арнольд, Пальс** (Phenylierung von Azulen. Arnold Herbert, Pahls Kurt), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 121—124 (нем.)

При попытке хлорметилирования гвайазулена (**I**) формалином в присутствии HCl образуется *бис*-(5-изопропил-3,8-диметилазулил-1)-метан (**II**). **II** образуется и при обработке **I** формалином в отсутствие HCl, а также в присутствии щел. агентов. Действием на азулен (**III**) N-нитрозоацетанилида (**IV**) удается осуществить непосредственное фенилирование **III**, приводящее к 1-фенилазулену (**V**). Фенилирование **I** не удалось осуществить в этих условиях. Полученные результаты указывают на частично ароматич. характер азуленов катиона или атома водорода в присутствии подходящих акцепторов, способных к отщеплению. К р-ру 0,5 *г* **III** в 5 *мл* C_3H_6 или эфира прибавляют при охлаждении льдом 0,5 *г* **IV**, оставляют 1 час, образующийся **IV** выделяют хроматографированием из р-ра в петр. эфире на Al_2O_3 с последующим вымыванием эфиром, выход 15%; *бис*-тринитробензолат, т. пл. 88° (из сп.), Смесь 0,5 *г* **I**, 2 *мл* 40%-ного формалина, 0,4 *г* $NaHCO_3$ и 2,5 *мл* спирта кипятят 10 час., выдерживают 15 час. при 20°, выход **II** 31%, т. пл. 190—191° (из эф.). Приведены ИК-спектры **III** и **V**. Л. Х.

57974. Синтез некоторых производных 3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты. **Мельников Н. Н., Крафт В. А.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 213—218

Синтезированы ангидриды, эфиры и дихлорпроизводные 3,6-эндоксогексагидрофталевой к-ты (**I**) и 3-метил-I (**II**), N-замещ. производные моноамидов **I** (**III**) и **II** (**IV**) и имидов **I** (**V**) и **II** (**VI**). Ангидриды **I** и **II** получают гидрированием над Pd/Ni в ацетоне или в р-ре Na_2CO_3 аддуктов малеинового ангидрида с фураном и сильваном, выхода колич., ангидрид **I**, т. пл. 116—117°, ангидрид **II**, т. пл. 105—106°. Диэфиры **I** и **II** получают в дихлорэтане из ангидридов (0,1 моля) и ROH в присутствии небольшого кол-ва $C_6H_5SO_3H$ (перечисляются R, выход диэфира в %, т. пл. в °C): диэфиры **I**: *н*-C_3H_7, 73,5, 55—56; *изо*-C_3H_7, 59,0, 103—104; *н*-C_4H_9, 73,5, 61—62; *изо*-C_5H_{11}, 89,0, 86—87; эфиры **II**: *н*-C_3H_7, 77,5, 61—62; *изо*-C_3H_7, 81,5, 76,5—77,5; *н*-C_4H_9, 83,5, 43—44. К 16,6 *г* ангидрида **I** в 60 *мл* $CHCl_3$ прибавляют (0—5°) 48 *мл* 15,7%-ного р-ра Cl_2 в $CHCl_3$, перемешивают 3 часа, получают ангидрид 4,5-дихлор-I (**VII**), выход 70,5%, т. пл. 161—162° (из $CHCl_3$). Из 18 *г* ангидрида **II** и 111 *мл* 7%-ного р-ра Cl_2 в $CHCl_3$ (перемешивание 3 часа, выдерживание 12 час.) получают ангидрид 4,5-дихлор-**II**, форму с т. пл. 151—152° (из бзл.), вероятно, *транс*-изомер, выход 1,35 *г*, и после упаривания фильтрата форму с т. пл. 107°, вероятно, *цис*-изомер. Взаимодействием ангидридов **I** и **II** с соответствующими аминами в диоксане при охлаждении получают N-замещ. производные (перечисляются замещающие группы, выход в %, т. пл. в °C): N-замещ. **III**: $(C_2H_5)_2$, 84,6, 132—133°; C_6H_5, 100, 161° (разл.); α - $C_{10}H_7$, 83,3, 164°; N-замещ. **IV**: $(CH_3)_2$, 100, 122—123°; $(C_2H_5)_2$, 90,2, 129—130°; C_6H_5, 85,2, 144—145°; α-$C_{10}H_7$, 77,8, 143,5—144°. N-замещ. моноамиды **VII**: $(C_2H_5)_2$, 57,7, 146—147°; C_6H_5, 100, 186°. Аналогично получают с колич. выходами N-фенил-**V**, т. пл. 163—164°, N-α-нафтил-**V**, т. пл. 219—220°, и N-фенил-**VI**, т. пл. 179,5—180°. Л. П.

57975. Изомерное превращение ксилолов над алюмосиликатами и их деметилирование в присутствии бензола. **Мамедалиев Ю. Г., Топчиев А. В., Мамедалиев Г. М., Сулейманов Г. Н.**, Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6, 1027—1030

Исследовалась изомеризация ксилолов и их деметилирование в присутствии C_6H_6 над синтетич. алюмосиликатами. Изучалось влияние давления, т-ры, скорости и продолжительности цикла на р-цию и установлено оптимальное значение параметров толуольного режима процесса. Однократное пропускание *о*-ксилола с C_6H_6 (мол. соотношение 1 : 2) при 525°, 15 *ат*, скорости 0,5 : 1 и продолжительность цикла 50 мин. приводит к образованию 94—95% катализата, 1,9—2,2% кокса и 1,7—2,3% газа. Процесс характеризуется в основном сопряженными р-циями деалкилирования и алкилирования, что дает 27—28% толуола на катализат, а также изомеризацией *о*-ксилола в его *м*- и *п*-изомеры. Аналогично протекает деметилирование *м*-ксилола. Изучено влияние различных факторов и установлено оптимальное значение параметров изомеризационного процесса. Применение давления способствует дисмутации ксилола. При изомеризации *о*-ксилола удо-

влетворительные результаты получены при атмосферном давлении и 450°: выход катализата 97,5% с содержанием 22—24% *п*-, 43—48% *м*- и 29—30% *о*-ксилола. Д. К.

57976. **Алкилирование ароматических углеводородов эфирами борной кислоты. Кусков В. К., Шейман Б. М.**, Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 479—481

К смеси 15 *г* трибутилбората (I) в 120 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют 1 час 13,3 *г* $AlCl_3$, нагревают 1 час при 50—60° и 5 час. при ~100°. Получают *втор*-бутилбензол, выход 17,7 *г*, и дибутилбензолы, выход 3,9%. Из 15 *г* триизобутилбората (II) в 225 *мл* C_6H_6 и 11,9 *г* $AlCl_3$ (5 час., 45—70°) получают *трет*-бутилбензол, выход 55%. К 9,1 *г* триаллилбората (III) в 180 *мл* C_6H_6 прибавляют 3 часа 10,2 *г* $AlCl_3$, нагревают 12 час. при 60—65°, 1 час при 75° и перегонкой выделяют 1,2-дифенилпропан, выход 46%. Аналогично получают 1,2-дитолилпропан, выход 58%. При добавлении 1 час к 5 *г* три-β-хлорэтилбората (IV) в 85 *мл* C_6H_6 8 *г* $AlCl_3$ и нагревании 12 час. получают дибензил, выход 82%. Аналогично получают смесь дитолилэтанов, выход 77%, при окислении которых получена смесь изофталевой и терефталевой к-т с преобладанием первой. *м*-Ксилол с IV дал 1,2-диксилилэтан, выход 81%, т. кип. 142—143°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5555, d_4^{20} 0,9709. III получают кипячением 8 час. 2 молей $CH_2=CHCH_2OH$ с 0,5 моля H_3BO_3 в 175 *мл* C_6H_6 при полной отгонке воды в виде азеотропной смеси, выход 92%, т. кип. 175—177°/741 *мм*, $n^{20}D$ 1,4285, d^{20} 0,9215. Аналогично из $ClCH_2CH_2OH$ получают IV, выход 94%, т. кип. 121—123°/6 *мм*. I и II получают из 1 моля H_3BO_3 и 4 молей соответствующих спиртов, выход 95,6 и 93%. М. Ч.

57977. **О действии этилового эфира диазоуксусной кислоты на фенол. Бальтацци** (A propos de l'action du diazoacétate d'éthyle sur le phénol. Baltazzi Evanguélos), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 321—323 (франц.)

При действии этилового эфира диазоуксусной к-ты (I) на фенол, в отличие от прежних данных (Пат. США 2532575, Chem. Abstrs, 1951, **45**, 3873), основным продуктом р-ции является этиловый эфир феноксиуксусной к-ты (II) (III — к-та), т. е. в данном случае I действует как алкилирующий агент, т. кип. 77—78°/0,02 *мм*, $n^{24}D$ 1,5091. Действием $C_6H_5NHNH_2$ (IV) на II получен фенилгидразид III, т. пл. 180—181° (из бзл.), который отличается от в-ва полученного ранее (Hill и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2286) при действии феноксикетена на IV. Гидразид III(V), т. пл. 112—113° (из водн. сп.); $C_6H_5OCH_2CONHN=CHC_6H_5$, т. пл. 155° (из сп.). При действии I на анизол образуется этиловый эфир 3-метоксибицикло-(4, 1, 0)-гептадиен-2,4-карбоновой-7 к-ты (см. ссылку выше) наряду с небольшим кол-вом в-ва $C_{11}H_{14}O_3$ (VI), являющегося, вероятно, производным циклогептатриена, т. кип. 67°/0,07 *мм*, $n^{24}D$ 1,4635. V легко дает с альдегидами и кетонами соответствующие гидразоны, которые могут быть использованы для целей идентификации. Приведены ИК-спектры II, V и VI. П. А.

57978. **Димерные эфиры пропенилфенола. Сообщение XXII. Дегалоидирование эфира α,β-дибромпропилфенола при помощи иодистого натрия. Мюллер и Карцаг-Вильгельмс** (Dimere Propenylphenoläther, XXII. Mitteilung: Die Enthalogenierung der α,β-Dibrom-propyl-phenoläther mit Natriumjodid. Müller Alexander, Karczag-Wilhelms Adrienne), Chem. Ber., 1954, **87**, № 11, 1742—1747 (нем.)

Описано дегалоидирование эфиров α, β-дибромпропилфенола (I) при помощи иона иода, которое, по мнению авторов, протекает по катионному механизму, с образованием промежуточного карбоний-β-бромиодоиодида (II). Часть II отщепляет полигалоидный комплекс и переходит в соответствующий олефин, а часть присоединяется к I с образованием димера. В последнем случае образовавшийся первоначально продукт присоединения только при размешивании с водой дает соответствующий, свободный от галоида, 2-метил-3-этил-1-фенилиндан. 0,01 моля α,β-дибромизогомогенола (III), т. пл. 99—100°, в 20 *мл* абс. ацетона (IV) смешивают при ~20° с 1, 2, 3 или 4 *моль-экв* безводн. NaJ. Выделившийся NaBr отфильтровывают, а фильтрат упаривают на бане при 35°, после чего отделяют кристаллы иодбромида, т. пл. ~33°. Масло растворяют в эфире, промывают р-ром тиосульфата и после отгонки р-рителя перегоняют с паром (т-ра бани 30—40°). Из маслянистого остатка выделяют α-диизогомогенол, т. пл. 96—102° (из сп.). Взаимодействием III и изогомогенола с J_2 в IV получены в-ва с т. пл. 97—99° и 98—99° соответственно. Сообщение XXI см. РЖХим, 1956, 35836. Е. К.

57979. **Димерные эфиры пропенилфенола. Сообщение XXIII. Дегалоидирование эфира α,β-дибромпропилфенола металлической медью. *Транс-цис*-диастериоизомеры диизоэвгенола. Мюллер, Кучман** (Dimere Propenylphenoläther, XXIII. Mitteilung: Die Enthalogenierung der α,β-Dibrompropylphenoläther mit metallischem Kupfer. Das *trans-cis*-Diastereoisomere des Diisoeugenols. Müller Alexander, Kucsman Árpád), Chem. Ber., 1954, **87**, № 11, 1747—1752 (нем.)

Описано дегалоидирование эфира α, β-дибромпропилфенола (I) металлич. Cu (II), которое, по мнению авторов, протекает через образование промежуточного радикала $ArCHCHBrCH_3$ и приводит как к образованию соответствующего эфира пропенилфенола (III), так и к образованию 3α-бромзамещ. метронолу (IV). Из α,β-дибромида бензилового эфира изоэвгенола (V) с II получен дибензиловый эфир 3α-бром-α-диизоэвгенола, из которого выделен *транс-цис*-рацемат диизоэвгенола. Действием 25 *г* II на 0,05 моля I в 150 *мл* C_6H_6 при 50—55° получают легко кристаллизующееся масло, являющееся смесью I, III, IV и других в-в. III быстро и количественно гидрируется, I при гидрировании легко поглощает 1 моль H_2, второй — медленнее, образуя 2 молекулы HBr. Образовавшийся при гидрировании эфир пропилфенола отгоняют из смеси количественно. Из 20 *г* V, т. пл. 116—117°, в 30 *мл* C_6H_6 и 24 *г* II получают 3 *г* *транс-транс*-3α-бром-5,3'-диметокси-6,4'-дибензилоксиметронола (VI), т. пл. 142° (из $CH_3COOC_2H_5$). Кипячением р-ра 0,5 *г* полученного в-ва в 25 *мл* 90%-ного спирта с 3 *г* Zn-пыли получают 0,35 *г* в-ва, т. пл. 84° (из CH_3OH-CH_3COOH), являющегося дибензиловым эфиром α-диизоэвгенола. Р-цией 5 *г* VI и 8 *г* KOH в 140 *мл* кипящего CH_3OH (2 часа) получают *транс*-рацемат дибензилового эфира Δ^3-дегидродиизоэвгенола (VII), т. пл. 120—121° (из $CH_3COOC_2H_5$). 5 *г* VII в 75 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ в присутствии Pd/C поглотили 725 *мл* H_2; в результате р-ции получено 2 *г* γ-диизоэвгенола (*транс-цис*-6,4'-диокси-5,3'-диметоксиметронола) (VIII), т. пл. 109—110° (из лед. CH_3COOH). Кипячением 0,1 *г* VIII с 0,1 *г* CH_3COONa в 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают диацетат α-диизоэвгенола (IX), т. пл. 150°. При прибавлении к р-ру 0,3 *г* VIII в 2 *мл* CH_3OH и 1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ р-ра 0,2 *г* NaOH в 0,5 *мл* воды образуется γ-диизогомогенол, т. пл. 99—100°. Действием 30%-ного NaOH на VIII или IX в смеси с C_2H_5Br получают диэтиловый эфир VIII, т. пл. 87—88°. Из 17,6 *г* дибромида этилового эфира изоэвгенола в 30 *мл* C_6H_6 и 25 *г* II получают смесь *транс-транс*-3α-бром-5,3'-диметокси-6,4'-диэтоксиметронола (X) и этилового эфира изоэвгенола; гидрированием этой смеси получают 0,8 *г* X, т. пл. 157° (из сп.). Кипячением X с Zn-пылью в спирте полу-

чают диэтиловый эфир α-диизоэвгенола, т. пл. 129° (из сп.). *Транс*-рацемат диэтилового эфира Δ^3-дегидродиизоэвгенола получают из **X** аналогично **VII** из **VI**, т. пл. 107—108° (из сп.). 1 *г* 6-метокси-2-метил-1-*n*-анизил-Δ^1-инденона в 30 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют в присутствии 0,1 *г* Pt (из PtO_2) и получают *транс*-6-метокси-2-метил-1-*n*-анизилинданон-3 (**XI**), т. пл. 88—90° (из сп.). Взаимодействием с C_2H_5MgBr и последующим гидрированием получают *цис-цис*-β-метанэтол, т. пл. 99—100° (из сп.). *Транс*-5-метокси-6-этокси-2-метил-1-(3-метокси-4-этоксифенил)-инданон-3, т. пл. 116—117° (из CH_3OH) получают гидрированием 5-метокси-6-этокси-2-метил-1 -(3-метокси-4-этоксифенил)-Δ'-инденона аналогично **XI**. Р-цией с C_2H_5MgBr и последующим гидрированием в различных условиях получают *цис-цис*-β-рацемат диэтилового эфира диизоэвгенола, т. пл. 114—115°. Е. К.

57980. К вопросу о *цис-транс*-изомерии диэтилстильбэстрола и других подобных соединений. Деркош, Фридрих (Zur Frage der *cis-trans*-Isomerie des Diäthylstilböstrols und ähnlicher Verbindungen. Derkosch J., Friedrich G.), Monatsh. Chem., 1953, **84**, № 6, 1146—1161 (нем.)

Сняты УФ-спектры ряда замещ. *цис-* и *транс*-стильбенов, 3,4-дифенилгексенов и 3,4-дифенилгексана. Спектры *цис-* и *транс*-стильбенов с заместителями в ядре заметно различаются между собой, тогда как заместители в α, β-положение мало влияют на спектры изомеров. Положение двойной связи в гексановой цепи заметно отражается на спектре. Попытки получения чистого *цис*-диэтилстильбэстрола (I) из его полного эфира пропионовой к-ты (II) не привели к цели; спектр реакционной смеси при омылении **II** спирт. NH_3 при 20° указывает на образование стабильного р-ра **I**. При гидролизе **II** спиртом и H_2SO_4 при 20° образуется **I**, который в р-ре быстро изомеризуется в *транс*-изомер (**III**). При гидролизе полного эфира **III** и пропионовой к-ты спирт. NH_3 или спиртом-H_2SO_4 образуется **III**. Получение *транс-n, n'*-дихлорстильбена дегидратацией 1,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-этанола рекомендуется проводить в гомог. среде в лед. CH_3COOH-H_2SO_4, выход 97%. Я. К.

57981. Применение дизамещенных амидов в качестве растворителей в реакциях этинилирования. Роберт, Ходкевич, Кадьо (Utilisation des amides disubstitués comme solvants réactionnels dans les réactions d'éthynylation. Robert Nicole, Mlle, Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 4, 526—528 (франц.)

Скорость р-ции бензофенона (I) с $HC{\equiv}CR$ (II), где $R = C(C_6H_5)_2OH$ (IIa) и $R = COOH$ (IIб), в присутствии KOH зависит от природы взятых р-рителей: она повышается при увеличении растворимости исходных в-в и уменьшении растворимости образующихся продуктов конденсации ($(C_6H_5)_2C(OH)C{\equiv})_2$(**III**) и $(C_6H_5)_2C(OH)C{\equiv}CCOOH$ (**IV**) соответственно. N, N-дизамещ. амиды (**V**) являются наиболее эффективными р-рителями. В случае обычных р-рителей (C_6H_6, метилаль, диоксан, эфир, тетрагидрофуран и пиридин) и времени р-ции 1 час из **I** и **IIa** получен **III** с выходами 14, 32, 40, 42, 64 и 85% соответственно. При применении N-диметилпропионамида, N-диметилформамида (**VI**), N-диэтилацетамида и времени р-ции 2—5 мин., выход **III** 67—85%, а в случае N-ацетилморфолина, N-диметилацетамида (**VII**) и N-метилпирролидона (**VIII**) при времени р-ции 2—3 мин. — 90—95%. Скорость конденсации **I** с **IIб** также зависит от растворимости К-соли **IIб** (**IX**). Приведены р-ритель, растворимость (*моль/л*) **IX**, т-ра р-ции в °С, выход **IV** в % (время р-ции везде 5 мин.): **VII**, 0,15, 13—15, 37; **VIII**, 0,25,—, 46; **VI**, 0,35,—, 72. В тетрагидрофуране р-ция не идет (1 час, 50°). Р-цию в **V** удается проводить и в сильно конц. р-рах. Во избежание омыления **III** KOH, р-цию в **VI** проводят на холоду и с небольшими количествами. А. К.

57982. Термическое разложение три-(*n*-нитрофенил)-метилнитрата. Новый пример перегруппировки Виланда. Хоторн (The thermal decomposition of tri-(*p*-nitrophenyl)-methyl nitrate. A new example of the Wieland rearrangement. Hawthorne M. Frederick), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5523—5525 (англ.)

Синтезирован три-(*n*-нитрофенил)-метилнитрат (**I**), разлагающийся с выделением окислов азота при плавлении или при длительном хранении, но устойчивый к гидролизу; при действии на **I** в ацетоновом р-ре NaJ образуется окраска, характерная для три-(*n*-нитрофенил)-метила; р-ры **I** в конц. H_2SO_4 окрашиваются в оранжевый цвет, характерный для ионов три-(*n*-нитрофенил)-метилкарбония. При нагревании 0,0087 моля **I** в 50 *мл* C_6H_5Cl при 120—130° в атмосфере N_2 получены, выделенные хроматографированием на Al_2O_3, 2,4-динитрофенол, выход 0,59 *г*, 4,4'-динитробензофенон, выход 1,23 *г*, три-(*n*-нитрофенил)-карбинол, выход 0,64 *г*, т. пл. 183—186°, и 1,2-ди-(*n*-нитрофенокси)-1,1,2,2-тетра-(*n*-нитрофенил)-этан (**II**), выход 25%, т. пл. 289° (из петр. эф.-CH_2Cl_2), образующийся, повидимому, в результате перегруппировки Виланда. Строение **II** доказано исследованием ИК-спектра и щел. гидролизом в этиленгликоле или водн. диоксане в *n*-нитрофенол. Предложен свободнорадикальный механизм р-ции образования **II**. К 0,024 моля три-(*n*-нитрофенил)-метилбромида в 0,5 *л* ацетонитрила приливают р-р 11 *г* $AgNO_3$ в 50 *мл* CH_3CN и через 2 часа (20°) получают **I**, выход 75%, т. пл. 156°. Д. В.

57983. Бензилирование кольца салицилового альдегида и ортованилина. Быу Хой, Ба-Лок, Сыёнг (Benzylations nucléaires de l'al déhyde salicylique et de l'orthovanilline. Buu-Hoi N. P., Ba Loc T., Xuong Dat N.), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1331—1334 (франц.)

При действии на 20 *г* салицилового альдегида 20 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (**I**) в 100 *мл* кипящего $CHCl_3$ (20 час.), в присутствии 7 *г* плавленого $ZnCl_2$ и при последующей обработке водой и перегонке получено 45—50% 5-бензилсалицилового альдегида (**II**). Положение бензильной группы установлено восстановлением **II** по методу Кижнера — Вольфа (KOH, диэтиленгликоль) до 4-бензил-2-метилфенола; таким же образом из ортованилина получен 5-бензил-3-метоксисалициловый альдегид (**III**). Употребление *n*-$C_2H_5C_6H_4CH_2Cl$ и *n-изо*-$C_3H_7C_6H_4CH_2Cl$ вместо **I** приводит соответственно к 5-(*n*-этилбензил)-(**IV**) и 5-(*n*-изопропилбензил)-салициловому альдегиду (**V**). Метилированием **II** CH_3J в присутствии C_2H_5ONa получен 5-бензил-2-метоксибензальдегид (**VI**); хлорирование **II** в CH_3COOH на холоду, привело к 5-бензил-3-хлорсалициловому альдегиду (**VII**), метилированием которого получен 5-бензил-3-хлор-2-метоксибензальдегид (**VIII**); обработка **II** Br_2 в CH_3COOH привела к 5-бензил-3-бромсалициловому альдегиду (**IX**). Приведены полученные в-ва, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (в скобках т-ра), т. пл. в °С семикарбазона, изоникотиноилгидразона, тиосемикарбазона, 4-кето-4,5-дигидротиазолилгидразона-2: **II**, 215/25, 1,6160 (19), 185 (из сп.), 202, 177 (из CH_3OH), 256 (из сп.); **III**, 228—229/25, (т. пл. 88, из CH_3OH),—, 236 (из сп.), 210 (из CH_3OH),—; **IV**, 234—235/25, 1,5905 (23),—, —, —, —; **V**, 223—224/17, 1,5758 (24), 223 (из сп.), —, 194 (из водн. CH_3OH),—; **VI**, 229—230/20 (т. пл. 55, из петр. эф.),—, 216 (из сп.),—, 195,—,—; **VII**, 219—220/20, 1,6260 (19),—, 186 (из сп.), —, —; **VIII**, 225—226/20, 1,6005(21), 223 (из сп.), —, —, —; **IX**,— (т. пл. 98, из сп.),—, —, 219 (из сп.), 302. Бензилсалициловые альдегиды обладают значительной антибактериальной ак-

тивностью, а их изоникотиноилгидразоны — сильной туберкулостатической. А. К.

57984. **Реакции присоединения и циклизации 1,4-дибензоилбутадиена-1,3.** Бейли, Хакки, Бост (Some addition and cyclisation reactions of 1,4-dibenzoyl-1,3-butadiene. Bailey, Hakki, Bost), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1034—1045 (англ.)

Установлено, что присоединение различных реагентов к 1,4-дибензоилбутадиену-1,3 (I) протекает в положение 1,4. При бромировании **I** в р-ре $CHCl_3$ образуется 1,4-дибензоил-1, 2, 3, 4-тетрабромбутан (выход 62%), т. пл. 172° (из сп.), причем получить соответствующее дибромпроизводное не удалось. Взаимодействие **I** с 3%-ной HBr, HCl (газом), морфолином и C_6H_5MgBr (**II**) в эфире приводит, соответственно к 1,4-дибензоил-2,3-дибром-(**III**) выход 55%, т. пл. ~154° (разл. из ацетона), 1,4-дибензоил-2,3-дихлор-(**IIIa**) (выход 48%, т. пл. 147—148° (из *изо*-C_3H_7OH)), 1,4-дибензоил-2,3-ди-(4-морфолинил)-(**IV**) (выход 70%, т. пл. 197—198° (из сп.)) и 1,4-дибензоил-(**V**)-2,3-дифенилбутану (выход 28%, т. пл. 193—195° (из сп.), тогда как при действии на **I** HBr в р-ре CH_3COOH или HCl в р-ре $CHCl_3$ образуется 2-фенацил-5-фенилфуран (**VI**), выход 33%, т. пл. 65—66° (из сп.); оксим, т. пл. 136—137° (из сп.). Строение **IIIa** и **III** доказано дегидрогалогенированием **IIIa** до **I** и дегалогенированием **III** и **IIIa** при действии Zn до 1,4-дибензоилбутена-2 (т. пл. 134—136° (из сп.), а строение **IV** — образованием **I** при действии CH_3COOH. Строение **VI** установлено окислением $KMnO_4$ до C_6H_5COOH и $C_6H_5COCH_3$ (образующегося, повидимому, из $C_6H_5COCH_2COOH$). Окислением **VI** действием SeO_2 (8 час. кипячения в диоксане) получен 1-фенил-2-(2-фенил-5-фурил)-этандион (**VII**) (выход 94%, т. пл. 84,5—86°); хиноксалилпроизводное, т. пл. 192—193° (из сп.). При восстановлении **VII** $LiAlH_4$ до соответствующего гликоля и его окисления $Pb(OCOCH_3)_4$ получается C_6H_5CHO и 5-фенилфурфурол (**VIII**), т. кип. 146°/5 *мм*; оксим, т. пл. 182—185° (из CH_3OH). Строение **VIII** доказано конденсацией с $CH_2(COOH)_2$ и последующим восстановлением образовавшейся 3-(5-фенилфурил-2)-акриловой к-ты (выход 96%, т. пл. 163—165°) действием 4%-ной амальгамы Na до 3-(5-фенилфурил-2)-пропионовой к-ты, выход 64%, т. пл. 113—115° (из воды и из эф.). Строение **VI** подтверждается также сравнением его ИК-спектра со спектром 2-метил-5-фенилфурана (приведены кривые). **VI** получен также при обработке **I** CH_3COOH, из **I** в присутствии $AlCl_3$ в р-ре $CHCl_3$, при действии на **III** горячей CH_3COOH (**IIIa** не реагирует) или из **III** в р-ре ацетона в присутствии активированного угля. Предполагается, что в процессе получения **VI** из **III** промежуточно образуется 2-фенацил-3-бром-5-фенил-2,3-дигидрофуран. Взаимодействие **I** со **II** в р-ре $(C_4H_9)_2O$ (60°, 7 час.) приводит к смеси **V** (выход 11%) с его стереоизомером (**Va**) (выход 6%, т. пл. 286—268° (из сп.)) и неописанным ранее 5-бензоил-1,4-дифенилциклопентадиеном-1,3 (**IX**), выход 11%, т. пл. 133—134° (из сп. или *изо*-C_3H_7OH); оксим, т. пл. 182—184° (из сп.), а при действии на **I** C_6H_5Li образуется **IX** (выход 16%) и 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексадиен-2,4-диол-1,6 (т. пл. 179—180° (из сп. *изо*-C_3H_7OH)), строение которого доказано образованием при гидрировании над PtO_2 1, 1, 6, 6-тетрафенилгександиола-1,6 (выход 71%, т. пл. 214—215°). Из **Va** и **II** в р-ре $(C_4H_9)_2O$ (70°, 10 час.) получен 1, 1, 3, 4, 6, 6-гексафенилгександиол-1,6 (**X**), выход 54%, т. пл. 194—195° (из сп.). Из **V** и **II** получен изомер **X**, выход 73%, т. пл. 204—205° (из *изо*-C_3H_7OH). Строение **IX** установлено на основании данных анализа, сходства его ИК-спектра со спектром 1,4-дифенилциклопентадиена-1,3 (приведены кривые), результатов каталитич. гидрирования и образования монооксима. При кипячении (2 часа) 1 моля $C_6H_5COCHNaCOOC_2H_5$, 1 моля $CH_2(COOC_2H_5)CH_2COCl$ в р-ре C_6H_6, гидролизе разб. H_2SO_4 и декарбоксилировании в присутствии 0,06 моля моногидрата нафталин-β-сульфокислоты получают этиловый эфир δ-бензоиллевулиновой к-ты, выход 20%, т. кип. 125—127°/2 *мм*, дающий при гидролизе смесь — к-ту и ее лактон. В. З.

57985. **Сопряженное бимолекулярное восстановление пространственнозатрудненных кетонов с отщеплением метоксильной группы. III.** Фьюсон, Паршалл, Хесс (Conjugate bimolecular reduction of hindered ketones involving replacement of methoxyl groups. III. Fuson Reynold C., Parshall George W., Hess Earl H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3776—3780 (англ.)

Изучена сопряженная бимолекулярная р-ция восстановления *п*-анизилдурилкетона (**I**), *п*-анизилметилкетона (**II**), *о*-метоксифенилдурилкетона (**III**) и *о*-метоксифенилмезитилкетона (**IV**) натрием. Восстановление **I** и **II**, так же как в случае действия Mg + MgJ_2 на **I** (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1955, 11666), сопровождается отщеплением CH_3O-группы и приводит к образованию 2,4′-дидуроил-5-метокси-3,4-дигидродифенила (**V**) и 2,4′-димезитоил-5-метокси-3,4-дигидродифенила (**VI**). **V** и **VI** могут быть дегидрированы и превращены затем в соответствующие фенолы; они образуют с малеиновым ангидридом (**VII**) аддукты. Окисление **V** дает *п*-$RCOCOC_6H_4COR$ (**VIII**; здесь и всюду далее R=дурил) и $RCOC_6H_4COOH$ (**IX**); промежуточными продуктами р-ции являются *п*-$RCOCH_2COC_6H_4COR$ (**X**) и *п*-$RCOCOCOC_6H_4COR$ (**XI**), что доказано окислением **X**, синтезированного из *п*-$RCOC_6H_4COCl$ (**XII**) и ацетилдурола (**XIII**). При действии $(CH_3)_3CMgCl$ на **V** протекают ароматизация и отщепление CH_3O-группы. Последняя р-ция имеет место лишь в том случае, когда CH_3O-группа находится у атома С, связанного сопряженной двойной связью. Ароматизация происходит, вероятно, в результате диспропорционирования. Восстановление **III** и **IV** протекает аналогично восстановлению **I** и **II**. Гидроароматич. соединение, полученное из **III**, имеет строение 3-метокси-2′, 4 (или 2,2′)-дидуроил-5,6 (или 3,4)-дигидродифенила (**XIV** или **XV**), кроме него образуется также 2,2′-дидуроилдифенил (**XVI**) и 2-(2′-дуроилфенил)-фенилдурилкарбинол (**XVII**). Восстановление **IV** дает смесь в-в, из которой были выделены 3-метокси-2′,4 (или 2,2′)-димезитоил-5,6 (или 3,4)-дигидродифенил (**XVIII** или **XIX**), *о*-(*о*-мезитоилфенил)-фенилмезитилкарбинол (**XX**) и, повидимому, 2-(2′-мезитоил-3′-метоксифенил)-фенилмезитилкарбинол (**XXI**). При дегидратации **XXI** превращается, вероятно, в 3-метокси-4-мезитоил-9-мезитилфлуорен. (Получение **I** и **II** см. ссылку выше). Р-р 0,04 моля **I** в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют к суспензии 2 *г* Na в 100 *мл* эфира, кипятят 2 часа, охлаждают и подкисляют; выход **V** 54%, т. пл. 216—217° (из CH_3OH); хроматографией выделяют следы в-ва с т. пл. 294—298°. Также проводят восстановление **II**; выход **VI** 18%, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). Дегидрирование **V** (Pd/C, 300°) дает 2,4′-дидуроил-5-метоксидифенил (**XXII**), выход 62,5%, т. кип. 280—300°/0,1—0,15 *мм*, т. пл. 185—186° (из эф. + петр. эф.). Обработкой **XXII** HBr в CH_3COOH получают 2,4′-дидуроил-5-оксидифенил, выход 43,5%, т. пл. 184,5—185° (из бзл. + петр. эф.). Гидрирование **V** в диоксане над PtO_2 дает 2-дуроил-4 метокси-*п*-дуроилфенил)-циклогексан, выход 51,5%, т. пл. 237—238° (из бзл. + петр. эф.). Аддукт **V** и **VII**, т. пл. 243—248°, при кристаллизации распадается на исходные в-ва. Окислением **V** в водн. пиридине $KMnO_4$ получают **VIII** и **IX**, выход 52,5%, т. пл. 224—225° (из водн. сп.). Конденсацией *п*-$C_2H_5OOCC_6H_4COCl$ с дуролом в присутствии $AlCl_3$ получают *п*-$C_2H_5OOCC_6H_4COR$ (**XXIII**), т. пл. 78,5—79°; **XXIII** омыляют в **IX**, т. пл. 240—243°

(из CH_3OH), после трех кристаллизаций т. пл. 224—225°; **XII**, т. пл. 114,5—115,5° (из петр. эф.). Действием C_2H_5MgBr на **XIII** и конденсацией образовавшегося BrMg-енолята с **XII** получают **X**, выход 58%, т. пл. 244—245° (из бзл.). 10 *г* **X** окисляют SeO_2 в диоксане, выход **XI** 4,3 *г*, т. пл. 207—208° (из абс. сп.). Нагреванием **XI** с пиридином и NaOH при 40° получают **VIII**, т. пл. 206,5—207,5°, и **IX**. Озонирование **V** в CH_2Cl_2 дает в-во с т. пл. 190,5—191,5°. Хроматографированием продуктов р-ции $(CH_3)_3CMgCl$ с **V** выделяют в-во состава $C_{38}H_{42}O_2$, т. пл. 238° (из водн. сп.), и небольшое кол-во в-ва с т. пл. 207—208°. Синтез **III** и **IV** описан ранее (см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1851 и ссылку выше). Восстановлением **III** (аналогично восстановлению **I**) получают **XIV** (или **XV**), т. пл. 173,5—174,5° (из CH_3OH); **XVII**, т. пл. 263—264° (из бзл.-петр. эф.), и следы **XVI**, т. пл. 255—256° (из бзл.+ петр. эф.). Хроматографированием продуктов восстановления **IV** выделяют 7% **XVIII** (или **XIX**), т. пл. 160—161° (из CH_3OH), 5,2% **XXI**, т. пл. 190,5—191° (из бзл. + петр. эф.), следы **XX**, т. пл. 239—240°, и следы в-ва с т. пл. 237—238° (из этилацетата). Окисление **XXI** хромпиком дает в-во $C_{33}H_{32}O_2$, т. пл. 203—203,5° (из сп.). Приведены ИК-спектры полученных соединений. П. А.

57986. По поводу сообщения, опубликованного в «Roczniki chemii». Мыцельский (W sprawie notatki laboratoryjnej wydrukowanej w Rocznikach Chemii. Mycielski Zenon), Roczn. Chem., 1955, **29**, № 4, 1161 (польск.; рез. англ.)

Оспаривается приоритет Пшитыцкой, Малиновского и Вирецкой (РЖХим, 1955, 37235) получения 2-метокси-5-хлорбензойной к-ты и ее нитрила. W. Tuszko.

57987. Новый синтез хлорангидридов кислот. Карпино (A new synthesis of acid chlorides. Carpino Louis A.), Chemistry and Industry, 1956, № 6, 123—124 (англ.)

Растворяют гидразиды к-т в CH_3NO_2, насыщают HCl (газом) и пропускают Cl_2 до растворения осадка, полученные хлорангидриды к-т RCOCl перегоняют (приведены значения R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD*; в скобках т-ра): C_6H_5, 71,1, 87—88/25, 1,5519 (22); $C_6H_5CH_2$, 65,6, 98—99/22, 1,5317 (24); *м*-$NO_2C_6H_4$ (выделен в виде амида), 62,5,—, —; *n*-$NO_2C_6H_4$, 78,9, 96—97/0,1,—; *o*-ClC_6H_4, 74, 119—120/20, 1,5714 (22); а также $(CH_2COCl)_2$, 48,1, 90/20, —; при р-ции $C_6H_5CONHNH_2$ с HBr и Br_2 выделен промежуточный комплекс $C_6H_5CONHN_3Br_3$, который при обработке ледяной водой дает C_6H_5COBr, выход 48%, т. кип. 48—50/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5868, продукт присоединения с бензальдегидом, т. пл. 67—69°. А. К.

57988. Третичные бутилбензолы. III. Синтез 2,4,6-три-*трет*-бутилбензойной кислоты и диссоциация ди- и три-*трет*-бутилбензойных кислот. Бетс, Баркли (The tertiarybutylbenzenes. III. The synthesis of 2,4,6-tri-t-butylbenzoic acid and the dissociation of di-and tri-*t*-butylbenzoic acids. Betts Eileen E., Barclay Ross C.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1768—1774 (англ.)

С целью изучения пространственного влияния групп $(CH_3)_3C$ (далее R), расположенных в орто-месте на функциональные заместители в ароматич. ядре синтезированы 2, 4, 6-$(R)_3C_6H_2COOH$ (**I**), 2,5-$(R)_2C_6H_3COOH$ (**II**) и 3,5-$(R)_2C_6H_3COOH$ (**III**). pK_a (21°) (измерены в 50%-ном водн. CH_3OH): **I** 6,25; **II** 5,05; **III** 5,80. Ослабление кислотных свойств **I** сравнительно с C_6H_5COOH (pK_a 5,21) авторы объясняют влиянием двух R, понижающих устойчивость карбоксилат-иона. К р-ру 2,46 *г* 1,3, 5-$(R)_3C_6H_3$ (**IV**) в 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 0,6 *мл* Br_2, 5 *мл* конц. HNO_3 + 10 *мл* воды, затем за 30 мин. 1,7 *г* $AgNO_3$ в 5 *мл* воды, и наконец, 20 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 1 час при ~100°; выход 2, 4, 6-$(R)_3C_6H_2Br$ (**V**) 50%, т. пл. 177—177,5° (из сп.). **V** синтезируют также из 2, 4, 6-$(R)_3C_6H_2NH_2$ по р-ции Зандмейера. **V** не реагирует с Mg или Na в эфире. Бромированием 1,4-$(R)_2C_6H_4$ в присутствии $AgNO_3$ получают 2,5-$(R)_2C_6H_3Br$ (**VI**), выход 21%, т. кип. 150°/12—13 *мм*. Смесь 1 *г* **VI**, 5 *мл* 0,1 *M* *н*-C_4H_9Li и 10 *мл* эфира кипятят 40 мин. и обрабатывают CO_2, выход **II** 35%, т. пл. 128° (из водн. сп.). Аналогично из **V** получают **I**, выход 40%, т. пл. 297° (из петр. эф.). Р-р 0,1 *г* **I** в 2,5 *мл* дымящей H_2SO_4 приливают к 25 *мл* абс. CH_3OH, выход 2, 4, 6-$(R)_3C_6H_2COOCH_3$ 80%, т. пл. 96—98° (из сп.). Конденсацией 15,6 *г* **IV** с CH_3COCl в присутствии $AlCl_3$ получают 4,2 *г* 3,5-$(R)_2C_6H_3COCH_3$ (**VII**); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 212—214° (из сп.). К р-ру 1 *г* **VII** в 20 *мл* диоксана прибавляют 10 *мл* 10%-ного NaOH и р-р J_2 в KJ, нагревают несколько мин. при 60°, выделяют **III**, т. пл. 173—174° (из водн. сп.). Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II**, **III**, **V** и **VI**. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 46868. П. А.

57989. Получение и гидролиз некоторых эфиров 2,4,6-трифенилбензойной кислоты. Часть I. Получение эфиров. Грехэм, Куэйли (The preparation and hydrolysis of some esters of 2 : 4 : 6-triphenylbenzoic acid. Part I. Preparation of the esters. Graham J., Quayle J. R.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3814—3817 (англ.)

При бромировании 1,3,5-трифенилбензола получается 1-бром-2,4,6-трифенилбензол(**I**) в виде двух форм: т. пл. 108° (неустойчива) и т. пл. 129,5°; первая при нагревании превращается во вторую. Строение **I** подтверждено окислением (CrO_3, водн. CH_3COOH, 95°), главным продуктом р-ции является C_6H_5COOH, наряду с небольшим кол-вом бромдифенилбензойной к-ты т. пл. 305—309°; *o*-BrC_6H_4COOH не обнаружена. Из **I** получают 1, 3, 5-трифенилбензойную к-ту (**II**) с помощью р-ции Гриньяра. Эфиры **II** получают или через Ag-соль или при действии на **II** диазоалканов. При действии на **II** спиртов в конц. H_2SO_4 происходит циклизация до 1,3-дифенилфлуоренона (**III**). К 5 *г* Mg добавляют 7 *мл* C_2H_5Br в 100 *мл* эфира, как только начинается р-ция сливают р-р и добавляют 26 *г* **I** и 30 *мл* $(C_4H_9)_2O$ со следами J_2, нагревают до начала р-ции, добавляют за 30 мин. 250 *мл* $(C_4H_9)_2O$ и 20 *г* **I** в 100 *мл* ксилола, кипятят 3 часа, охлаждают и пропускают CO_2 3 часа, после разложения H_2SO_4 получают 30 *г* **II**, т. пл. 251° (из лед. CH_3COOH). К эфирному р-ру CH_3CHN_2 (из 20 *г* $C_2H_5NH_2$) добавляют **II** при 0° до обесцвечивания, получают 25 *г* этилового эфира **II**, т. пл. 95° (из сп.). При действии на **II** $C_2H_5CHN_2$ (из 25 *г* $C_3H_7NH_2$) получают пропиловый эфир **II** (**IV**), выход 15 *г*. **IV** хроматографируют в виде 70%-ного р-ра в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают спиртом сначала форму с т. пл. 72,5° (**IVа**), а затем с т. пл. 92° (**IVб**). При плавлении **IVа** превращается в **IVб**. После перекристаллизации **IV** из спирта получают только **IVб**. Из Ag-соли **II** получают **IVб**. Изобутиловый эфир **II** получают аналогично. Из Ag-соли **II** и CH_3J получают метиловый эфир **II**, т. пл. 89,5° (из CH_3OH + + CH_3COOH). Аналогично получают изопропиловый эфир **II**, т. пл. 82° (из лед. CH_3COOH), и *трет*-бутиловый эфир **II**, т. пл. 101,5° (из сп.). Встряхивают 1 *г* **II** с 20 *мл* 100%-ной H_2SO_4 10 мин., выливают в 200 *мл* CH_3OH, упаривают и получают **III**, очищают хроматографированием, т. пл. 182—183°. Н. Ш.

57990. Хлорирование бензойной кислоты в водной среде при действии кислотных окислителей. Йи, Бойл (The chlorination of benzoic acid in aqueous system by use of oxidizing acids. Yee Hugh Y., Boyle A. J.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4139—4140 (англ.)

Исследовано хлорирование бензойной к-ты (**I**) при

действии $KMnO_4$ (II) или K- и $NaClO_3$ (III) (Otto, Liebigs Ann., 1862, 122, 142) в присутствии конц. HCl. Выход неочищ. продукта (содержащего *м*-хлорбензойную к-ту (IV) и побочные продукты р-ции — хлорированные хиноны (V)) составляет соответственно 80 и 75% (в случае III), а выход IV соответственно 50 и 30%; при этом образуются газообразные продукты, содержащие главным образом CO. Наилучшая конц. HCl 20%. С уменьшением конц-ии к-ты уменьшается скорость р-ции и выход IV, с увеличением конц-ии скорость р-ции возрастает, но при этом выделяется большое кол-во HCl (газа). Замена HCl на Cl_2 в присутствии экв. кол-в II или III в H_2SO_4, а также на смесь HCl и Cl_2 оказалась безуспешной; повидимому, хлорирование осуществляется в момент выделения хлора. Окислители должны иметь окислительно-восстановительный потенциал, близкий к потенциалу хлора. Так как при хлорировании различных монохлорпроизводных I не получены V, сделан вывод, что V образуются при окислении I (раньше стадии галоидирования I) до бензохинонов с последующим их хлорированием. При окислении смеси I и IV (1 : 1) 25%-ной H_2SO_4 и II (12 час.) получены CO_2 и Cl_2 и регенерировано 75% IV и 25% I. Длительное хлорирование I (6—7 дней) с применением большого избытка III и конц. HCl ведет к образованию смеси дихлорбензойных к-т (общий выход 92%), разделить которые не удалось ни в виде Ва-солей, ни хроматографически. 9 *г* II в 200 *мл* воды или 3,7 *г* III в 100 *мл* воды добавляли (60—75 мин., 80—90°) к 12,2 *г* I и 200 *мл* 5,5 н. HCl, через 30 мин. охлаждали, осадок растворяли в миним. кол-ве 10%-ного NaOH (для гидролиза V в водно-растворимые продукты), фильтрат подкислили, осадок промыли водой, получено 7,5 *г* IV, т. пл. 157—158° (из водн. сп. и бзл.). А. К.

57991. Получение метиловых эфиров некоторых полиоксибензойных кислот из метилового эфира пирослизевой кислоты. Клаусон-Кос, Неденсков (Preparation of certain methyl polyhydroxybenzoates from methyl furoate. Clauson-Kaas Niels, Nedenskov Poul), Acta chem. scand., 1955, 9, № 1, 27—29 (англ.)

Описан синтез 2,3-диоксибензойной к-ты (I), ее метилового эфира (Ia) и метилового эфира 2,3,6-триоксибензойной к-ты (II) из метилового эфира пирослизевой к-ты (III). К 0,275 моля. метилового эфира 2,5-диметокси-2,5-дигидропирослизевой к-ты (IV) (Clauson — Kaas, Limborg, Acta chem. scand., 1952, 6, 551) за 0,5—1,0 часа при 90° прибавлено 0,81 *г-атом* Na, 0,82 моля CH_3COOCH_3 и затем 70 *мл* C_6H_6, по окончании р-ции избыток Na разложен 30 *мл* CH_3OH и через несколько часов (нагревание) после обработки при — 10° 0,89 моля конц. HCl получен метиловый эфир 2,5-диметокси-2,5-дигидро-2-фуроилуксусной к-ты (V), выход 69%, т. кип. 104—114°/0,1—0,2 *мм*, n_D^{25} 1,4588. 2,3 *г* V действием 20 *мм* 0,1 н. HCl в атмосфере CO_2 (10 мин. встряхивания, затем 8 дней стояния) превращены в II, выход 57%, т. пл. 138° (испр.; из воды CH_3OH). IV гидрированием над скелетным Ni переведен в метиловый эфир 2,5-диметокситетрагидропирослизевой к-ты; последний, как в случае IV, превращен в метиловый эфир 2,5-диметокси-2-тетрагидрафуроилуксусной к-ты (VI), выход 69%, т. кип. 98—99°/0,1—0,2 *мм*, n_D^{25} 1,4559. 1 *г* VI кипятят 15 мин. с 5 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 и получают Ia, выход 69%, т. пл. 77,78° (из бзл.-петр. эф.). Из маточного р-ра после кипячения 10 мин. выделено I, выход 8%, т. пл. 207° (из бзл.). Структура II подтверждена переводом его в известный триацетат 1,2,4-триоксибензола (3 часа кипячения с 3 н. HCl с последующей обработкой $(CH_3CO)_2O$ в пиридине). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 54598. Г. К.

57992. 2,3,4,5-Тетраоксибензойная кислота. Майер, Фикенчер (2,3,4,5-Tetrahydroxybenzoesäure. Mayer Walter, Fikentscher Rolf) Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 511—518 (нем.)

Синтезирована 2, 3, 4, 5-тетраоксибензойная к-та (I) путем бромирования простого триметилового эфира галловой к-ты (II), гидролиза полученного бром-II (III) до окси-II (IV) и деметилирования IV в присутствии $AlBr_3$ или $AlCl_3$. 50 *г* II в 500 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* воды бромируют добавлением по каплям при кипячении 38 *г* Br_2 в 100 *мл* $CHCl_3$, кипятят до обесцвечивания, получают III, выход 66%, т. пл. 149—150° (из воды). 13 *г* III гидролизуют, нагревая 7 час. с 60 *мл* 3 н. NaOH и 0,2 *г* Cu-бронзы в атмосфере H_2, из фильтрата подкислением HCl (к-той) выделяют IV в виде моногидрата (МГ), выход 75%, т. пл. 84—85° (из воды), т. пл. IV 104—105° (из бзл., петр. эф. или CCl_4), сложный метиловый эфир IV (IVa) (из IV и избытка CH_2N_2 в эф.), т. пл. 47—48° (из CH_3OH-воды) (ср. Hamburg A. M., Monatsch., 1898, 19, 593); IV и IVa дают с $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде 2, 3, 4, 5-тетраметоксибензойную к-ту. 3 *г* IV в 50 *мл* C_6H_6 деметилируют, постепенно добавляя к 21,8 *г* $AlBr_3$ или 9 *г* $AlCl_3$ в 250 *мл* C_6H_6, кипятят, через 2 часа разлагают, выход МГ I 60%, т. пл. 218° (разл.); I в ацетоне с CH_2N_2 дает IVa. 0,5 *г* МГ I декарбоксилируют кипячением (2 часа) с 100 *мл* 3 н. HCl в атмосфере H_2, получают 0,3 *г* 1,2,3,4-тетраоксибензола; I частично декарбоксилируется при обработке 2 н. NaOH (100°, 5 час., атмосфера H_2). 2 *г* IVa деметилируют нагреванием с 15 *г* $AlBr_3$ в C_6H_6, получают сложный метиловый эфир I, выход 80%, т. пл. 194—198° (в запаянном капилляре). 6 *г* III, 0,5 *г* Cu-бронзы и 150 *мл* 20%-ного NH_4OH нагревают 7 час. в атмосфере $H_2 + NH_3$, затем 30 мин. в атмосфере H_2, фильтруют, упаривают в вакууме, подкисляют разб. HCl, насыщают H_2S, фильтруют, упаривают в вакууме до 100 *мл*, добавлением 4 н. NaOH (pH4) осаждают амино-II (V), т. пл. 136—137° (из воды), который с CH_2N_2 дает сложный метиловый эфир V (Va), т. пл. 41°. 5,2 *г* Va в 7 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды диазотируют при — 10° 1,7 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, добавляют 2 *г* $CuCl_2$ и 4 *г* CH_3COONa в 30 *мл* ацетона и 10 *мл* воды, перемешивают 36 час. при $\sim$ 20°, нагревают до 60°, оставляют на 12 час., упаривают в вакууме, извлекают 150 *мл* эфира, р-ритель отгоняют, омыляют (кипячением с 15 *мл* 2 н. NaOH и CH_3OH), выход хлор-II 65%, т. пл. 135—137° (из воды); Cl не заменяется на OH в описанных для III условиях. 4,75 *г* Va в 45 *мл* 1 н. H_2SO_4 диазотируют при —5° 1,4 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, добавляют 3,5 *г* KJ в 60 *мл* ацетона, 2 *г* CH_3COONa и 0,1 *г* CuJ, выдерживают 14 час. при $\sim$ 20°, 10 час. при 50°, упаривают, извлекают эфиром, получают сложный метиловый эфир иод-II, т. пл. 38—39° (из CH_3OH-воды), который при щел. омылении дает иод-II, выход 50%, т. пл. 150—152° (из водн. сп.); последний при гидролизе аналогично III дает IV. Все т-ры плавления исправлены. И. А.

57993. Некоторые хлорированные оксифеноксиуксусные кислоты. Браун, Мак-Колл (Some chlorinated hydroxyphenoxyacetic acids. Brown J. P., McCall E. B.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3681—3687 (англ.)

Для идентификации в-в, образующихся из 4-хлорфеноксиуксусной (I) и 2,4-дихлорфеноксиуксусной (II) к-т в результате жизнедеятельности бактерий, синтезирован ряд хлор- и дихлороксифеноксиуксусных к-т. 4-хлор-2-оксифеноксиуксусную к-ту (III), которая образуется из I под воздействием бактерий, синтезируют из 5-хлоргваякола (IV) через 4-хлор-2-метоксифено-

ксиуксусную к-ту (V). Не удалось получить **III** из 2-амино-4-хлорфеноксиуксусной к-ты (**VI**) или диметиламида **VI** (**VII**) путем замены NH_2-группы на гидроксил и окислением 2-ацетил-4-хлорфеноксиуксусной к-ты (**VIII**). Из 4-хлорпирокатехина (**IX**) и $ClCH_2COOC_2H_5$ после гидролиза продуктов р-ции получают смесь к-т, из которой выделяют 5-хлор-2-оксифеноксиуксусную к-ту (**X**), которую синтезируют также из 5-нитро-2-оксифеноксиуксусной к-ты (**XI**). 2-метиловый эфир **X** синтезируют из 4-хлоргваякола (**XII**) и из 2-метилового эфира **XI** (**XIII**). При действии $ClCH_2COOH$ на 4-нитрогваякол (**XIV**) в зависимости от конц-ии щелочи образуется **XI** или **XIII**. 2,4-дихлор-6-оксифеноксиуксусную к-ту (**XV**) (см. РЖХим, 1955, 23681) получают при действии $ClCH_2COOC_2H_5$ на 3,5-дихлорпирокатехин (**XVI**). Строение **XV** доказывают синтезом из 3,5-дихлоргваякола (**XVII**), а также из 2,4,6-трихлорнитробензола через 3,5-дихлор-2-нитроанизол (**XVIII**) и 2-амино-3,5-дихлоранизол (**XIX**). Попытки получить **XV** через 2,4-дихлоранилин (**XX**) или, исходя из 5-хлорванилиновой к-ты (**XXI**) путем декарбоксилирования и хлорирования, не удались, так как при окислении **XX** 2-ацетамидо-3,5-дихлорфенол (**XXII**) образуется с очень низким выходом, а во втором случае при хлорировании 3-хлоргваякола (**XXIII**) не образуется **XVII**. При метилировании **XXII** получают 2-N-метилацетамидо-3,5-дихлоранизол (**XXIV**). Восстановление 2,4-дихлор-6-нитрофенола (**XXV**), ацетилирование и метилирование амина приводят к 2-ацетамидо-4,6-дихлоранизолу (**XXVI**), из которого получают 4,6-дихлоргваякол (**XXVII**), а затем 3,5-дихлор-2-оксифеноксиуксусную к-ту (**XXVIII**). 2-Хлор-4-оксифеноксиуксусную к-ту (**XXIX**) получают из 2-хлорфеноксиуксусной к-ты (**XXX**) путем нитрования, этерификации, восстановления до $2\text{-}Cl\text{-}4\text{-}NH_2C_6H_3\text{-}OCH_2COOCH_3$ (**XXXI**), замены NH_2-группы на гидроксил и гидролиза, а также деметилированием замещ. феноксиуксусной к-ты, полученной из 2-хлор-4-метоксифенола (**XXXII**). Полученные продукты отличаются от метаболита **II**. Нитруют 10 *г* **I** 100 *мл* конц. HNO_3 2 часа при 90°, получают 7 *г* 4-хлор-2-нитрофеноксиуксусной к-ты (**XXXIII**), т. пл. 173—175° (из водн. CH_3OH). Добавляют 29 *г* 2,4-дихлорфенола к 58 *мл* конц. HNO_3 при 30—40°, получают 32,6 *г* **XXV**, т. пл. 122—124°. 13,7 *г* последнего восстанавливают 44 *г* гидросульфита Na в 780 *мл* воды + 50 *г* Na_2CO_3 (90°, 20 мин.) и после ацетилирования 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают 8 *г* 2-ацетамидо-4,6-дихлорфенола (**XXXIV**), т. пл. 138—140° (из водн. сп.). Аналогично восстанавливают 1 *г* **XXXIII** 10 мин., получают 0,67 *г* 6хлор-3,4-дигидро-3-оксобензоксазина, т. пл. 217—218° (из сп.), который не изменяется при кипячении с 2 н. NaOH. Кипятят 12,5 *г* **XXX** с 60 *мл* конц. HNO_3 5 мин., получают 10 *г* 2-хлор-4-нитрофеноксиуксусной к-ты, т. пл. 179—181° (из водн. сп.), метиловый эфир которой (CH_3OH, H_2SO_4), т. пл. 124°, гидрируют в CH_3OH над Pd/C при ~ 20°, получают **XXXI**, т. пл. 69° (из петр. эф.). Аналогично гидрируют 3 *г* **XIV**, затем превращают по Зандмейеру в **XII**, выход 1,6 *г*, т. пл. 36—37°. Из 4 *г* 5-нитрогваякола (**XXXV**) так же получают 1,2 *г* **IV**, т. пл. 16—17°; из 0,5 *г* **XI**—0,11 *г* **X**, т. пл. 157° (из воды, водн. CH_3OH), а из **XIII**—5-амино-, т. пл. 232° (из воды), и 5-хлор-2-метоксифеноксиуксусную к-ту, выход 0,39 *г* (из 0,55 *г* аминокислоты). Восстанавливают 3,9 *г* диметиламида **XXXIII** (из **XXXIII**, $SOCl_2$, затем $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6), т. пл. 100—101° (из CH_3OH), 9,4 *г* Fe, 1,9 *мл* CH_3COOH в 27 *мл* спирта, 47 *мл* воды, 1 час при 90°, получают 2 *г* **VII**, т. пл. 121° (из сп.). Диазотируют 1 *г* **XXXI** в 20 *мл* воды и 2 *мл* конц. H_2SO_4 и добавляют к кипящему р-ру 20 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 20 *мл* воды, получают 0,1 *г* **XXIX**, т. пл. 146—147° (из воды); -метиловый эфир, т. пл. 136—138° (из $C_6H_5CH_3$). Из 0,6 *г* **XXXI** через диазосоединение получают 0,12 *г* **II**. К 30 *г* *n*-метоксифенола в 75 *мл* $CHCl_3$ за 3 часа добавляют 20 *мл* SO_2Cl_2 в 25 *мл* $CHCl_3$ и через 20 час. получают **XXXII**, т. кип. 108°/15 *мм*, т. пл. 46—47° (из петр. эф.). Из последнего и $ClCH_2COOH$ обычным путем получают 4-метиловый эфир **XXIX**, деметилированием 0,3 *г* которого (2,5 *мл* 48%-ной HBr, 1 час кипячения) получают 0,13 *г* **XXIX**. Тем же путем из 1,5 *г* **IV** получают 0,7 *г* **V**, т. пл. 135—136° (из бзл.), а из 0,2 *г* последней 0,15 *г* **III**, т. пл. 124—130° (из воды). Из 0,5 *г* **XXVII** получают 0,5 *г* 3,5-дихлор-2-метоксифеноксиуксусной к-ты, т. пл. 106—107° (из $C_6H_5CH_3$), а из 0,2 *г* последней получают 0,12 *г* **XXVIII**, т. пл. 154° (из воды). Из 0,6 *г* **XVII** получают 0,7 *г* 2,4-дихлор-6-метоксифеноксиуксусной к-ты (**XXXVI**), т. пл. 174—175° (из $C_6H_5CH_3$), при деметилировании 0,2 *г* которой получают 0,05 *г* **XV** наряду с **XVII**. Из 2,8 *г* 5-хлор-2-оксиацетофенона получают 2,4 *г* **VIII**, т. пл. 177—178° (из водн. CH_3OH). Из 0,2 *г* **XII** получают 0,2 *г* 5-хлор-2-метоксифеноксиуксусной к-ты, т. пл. 143—145° (из водн. CH_3OH). Из 1,7 *г* **XIV** и 2,9 *г* $ClCH_2COOH$ после 18 час. кипячения с водн. NaOH получают 0,6 *г* **XI**, т. пл. 191° (из водн. CH_3OH), а из 8,45 *г* **XIV** и 14,2 *г* $ClCH_2COOH$ после 8 час. кипячения—9,4 *г* **XIII**, т. пл. 182—185° (из водн. CH_3OH). К р-ру 2,8 *г* Na в 60 *мл* абс. спирта и 14,8 *г* **IX** при кипении добавляют 3,7 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ в 40 *мл* спирта за 15 мин., кипятят 15 мин., через ~ 12 час. получают **X**, выход 6,4 *г*, т. пл. 157° (из воды). Из 3,75 *г* **XVI** аналогично получают 0,55 *г* **XV**, при обработке которой $(CH_3)_2SO_4$ и щелочью получают **XXXVI**. Из 2 *г* **XXXV** аналогично, но после 32 час. кипячения, получают 0,5 *г* $2\text{-}CH_3O\text{-}4\text{-}NO_2C_6H_3OCH_2COOC_2H_5$, т. пл. 88—91° (из CH_3OH). 12 *г* **XX**, 11 *г* KOH в 450 *мл* ацетона + 700 *мл* воды обрабатывают 20 *г* $K_2S_2O_8$ в 450 *мл* воды при 25° 5 час., оставляют на ~ 12 час., добавляют 1 *г* KOH и после ацетилирования продукта р-ции получают 0,4 *г* **XXII**, т. пл. 190—193°. Кипятят 0,3 *г* **XXII**, 0,7 *г* CH_3J, 1,4 *г* K_2CO_3 и 1,5 *мл* ацетона 6 час., получают **XXIV**, т. пл. 107—109°. Из 8,3 *г* **XXXIV** аналогично получают 4 *г* **XXVI**, т. пл. 112—114° (из петр. эф.), при омылении которого получают 2-амино-4,6-дихлоранизол, т. пл. 16°, хлоргидрат, т. пл. 196°. Диазотируют 6,1 *г* основания последнего и обрабатывают р-ром $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, получают 1,7 *г* **XXVII**, т. пл. 63—64° (из петр. эф.). Декарбоксилируют 9 *г* **XXI** (90 *мл* глицерина, 0,2 *г* Cu-бронзы, 250—260°, 10 мин.), получают 1,7 *г* **XXIII**, т. пл. 54° (из петр. эф.), при обработке которого избытком SO_2Cl_2 получают трихлоргваякол, выход 5%, т. пл. 102—104° (из петр. эф.). Из **XXIII** обычным путем получают 6-хлор-2-метоксифеноксиуксусную к-ту, выход 82%, т. пл. 130° (из $C_6H_5CH_3$). К 5 *г* **XXI** в 30 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 50 *мл* $CHCl_3$ и при 45° 2,5 *г* NaN_3 за 30 мин., оставляют на 30 мин. при 45°, выливают на 100 *г* льда и фильтруют. Если полученную смесь (СМ) подщелачивают Na_2CO_3, то получают 5-амино-3-хлоргваякол, при ацетилировании последнего выделяют 5-ацетамидо-3-хлоргваякол, выход 3 *г*, т. пл. 165° (из воды). Обрабатывают СМ р-ром 135 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 400 *мл* горячей воды, фильтрат диазотируют и обрабатывают р-ром $CuCl_2$ в 2HCl получают **XVII**, выход 0,3 *г*, т. пл. 64—65° (из петр. эф.). Обрабатывают 2,4,6-трихлорнитробензол CH_3ONa, получают **XVIII**, выход 40%, т. пл. 70—72° (из сп.). Гидрируют 3,7 *г* **XVIII** в 75 *мл* спирта над скелетным Ni 24 часа, получают 3,2 *г* **XIX**; N-ацетильное производное, т. пл. 169,5—171,5° (из $C_6H_5CH_3$), при обработке которого CH_3J в ацетоне и K_2CO_3 получают **XXIV**. Из 3,7 *г* **XIX** обычным путем получают 0,4 *г* **XVII**. Н. Ш.

57994. Конденсация альдегидов с нитрилами, гомофталевая кислота и ее полные эфиры. Д о р г а н (Con-

tribution a l'étude des condensations aldéhydiques du nitrile, de l'acide et du diester homophtaliques. D o r g a n s M a r g u e r i t e), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1955, № 33, 364—385 (франц.)

Подробно изучены восстановление фталевого ангидрида и фталимида во фталид, конденсация последнего с KCN в o-$HOOCC_6H_4CH_2CN$ (I) омыление нитрила I в гомофталевую к-ту (Ia) и ее этерификация по описанным ранее методам. К 0,25 моля I и 60 *мл* пиридина прибавляют при 60° постепенно 0,25 моля C_6H_5CHO в 25 *мл* лед. CH_3COOH, через ~ 12 час. после отгонки р-рителей в вакууме выделяют o-$HOOC$-$C_6H_4CH(CN)CHOHC_6H_5$ (II) выход 60%, т. пл. 240°, этиловый эфир (р-ция с абс. C_2H_5OH и H_2SO_4), т. пл. 210°. Омылением II 50%-ной H_2SO_4 (10 час., 100°) получена o-$HOOCC_6H_4CH(COOH)CHOHC_6H_5$ (III), выход 80%, т. пл. 140°, при нагревании теряет воду и превращается в бензилиденгомофталевую к-ту. Действием абс. спирта и HCl (газа) на III получен диэтиловый эфир III, выход 50%, т. пл. 105°. При нагревании II при 250° вместо лактонизации отщепляется вода и CO_2 и образуется нитрил фенилкоричной к-ты, т. пл. 85° (из сп.). К 0,05 моля I в 20 *мл* пиридина прибавляют 0,1 моля триоксиметилена и 5 *мл* CH_3COOH, через 15 дней выделен o-$HOOCC_6H_4CH(CN)CH_2OH$, выход 40%, т. пл. 250°. Аналогично из I и CH_3CHO получен o-$HOOCC_6H_4CH(CN)CHOHCH_3$, выход 40%, т. пл. 260° из I и $C_6H_{13}CHO$ при — 10° — o-$HOOCC_6H_4$-$CH(CN)CHOH(CH_2)_5CH_3$, выход 50%, т. пл. 230°. При гидролизе продуктов конденсации альдегидов и I образуется Ia. К 0,1 моля Ia и 25 *мл* пиридина при 60° прибавляют постепенно 0,1 моля C_6H_5CHO и 10 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают смесь 7—8 час. при 60°, выделяют III, выход 40%, с жирными альдегидами р-ция не идет. К 0,1 моля I и 20 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют постепенно смесь 0,2 моля водн. р-ра CH_2O (3,75 *мл*) и 4,55 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают при охлаждении 4 часа и выделяют (o-$HOOCC_6H_4CH_2$-$CONH)_2CH_2$, выход 60%, т. пл. 175—180°. Я. К.

57995. **Синтез N-алкилированных фталимидов с заместителем в ароматическом кольце. Тируфле, Дабар** (Synthèse de phtalimides N-alcoylés substitués dans le cycle aromatique. T i r o u f l e t I e a n, D a b a r d R e n é), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 7, 916—918 (франц.)

Действием алкиламинов на 3-нитрофталевую к-ту с последующей термич. дегидратацией получают производные 3-нитрофталимида (I), где R = NO_2, R' = CH_3 (Ia), т. пл. 112—113°, и R = NO_2, R' = C_2H_5 (Iб), т. пл. 109°. Восстановление Ia и Iб $SnCl_2$ и HCl с последующим гидролизом водой хлоргидратов дает I, R = NH_2, R' = CH_3 (Iв), т. пл. 199°, и I (R = NH_2, R' = C_2H_5 (Iг), т. пл. 135°. Бензамидо- и ацетамидопроизводные получены обычным способом. Галоидо- и оксипроизводные получены из Iв и Iг через диазосоединения с последующим разложением в присутствии Cu. Нитрование N-метил- и N-этилфталимида дает почти исключительно производные 4-нитрофталимида (II), где R = NO_2, R' = CH_3 (IIa), т. пл. 175 — 176°, и R = NO_2, R' = C_2H_5 (IIб), т. пл. 110 — 112°. Аналогично Ia, б восстановлением IIa и IIб получены соответственно II, R = NH_2, R' = CH_3, т. пл. 242°, и II, R = NH_2, R' = C_2H_5, т. пл. 172°. Другие производные II получены аналогично производным I. Приведены значения R и R' в I и в II и соответствующие т. пл. в °С: $NHCOCH_3$, CH_3, 154—155, 226—227; $NHCOCH_3$, C_2H_5, 108—109, 203—204; $NHCOC_6H_5$, CH_3, 163—164, 271; $NHCOC_6H_5$, C_2H_5, 141—142, 195—196; Cl, CH_3, 103, 135; Cl, C_2H_5, 76, 80—81; Br, CH_3, 114, 150; Br, C_2H_5, 78, 89; J, CH_3, 136, 142—143; J, C_2H_5, 128—129, 98; OH, CH_3, 163, 248; OH, C_2H_5, 140—141, 201; I и II с алкокси- и CN-группами получить не удалось, так как происходило раскрытие имидного кольца. I и II с заместителями $NHCOCH_3$ флуоресцируют в водн. р-рах или в органич. р-рителях. II с $NHCOCH_3$-группой, находящейся в орто-положении к CO-группе, повидимому, способны к комплексообразованию. А. К.

57996. **Получение новых пластификаторов. IX. Получение дибутилового эфира тетрахлорфталевой кислоты. Кирияма, Имото** (新しい可塑剤の合成.第IX報.テトラクロルフタール酸ジブチルエステルの合成について. 桐山茂, 井本稔), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 93, 23—26 (япон.)

Взаимодействием ангидрида тетрахлорфталевой к-ты с C_4H_9OH в присутствии комплекса $BF_3 \cdot H_2SO_4$ при 160—170° получен дибутиловый эфир тетрахлорфталевой к-ты, т. кип. 213—215°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260, d^{15} 1,277. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 54348. Г. К.

57997. **Взаимодействие между флуоресцеином и бромистым цетилтриметиламмонием в органической среде. Цутрауэн** (Interaction entre la fluorescéine et le bromure de cétyltriméthyl-ammonium en milieu organique. Z u t r a u e n H e r m a n n A.), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 400—402 (франц.)

Флуоресцеин (в виде натриевой соли), не растворимый в органич. р-рителях, может быть извлечен из водн. р-ра хлороформом, если помимо красителя в р-ре содержится незначительное кол-во бромистого цетилтриметиламмония (I). При конц-иях, превышающих ~ $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M*, I находится в р-ре в колл. форме; при меньших конц-иях — в молекулярно-дисперсном состоянии. Исследование спектра поглощения растворенного в воде остатка, полученного после выпаривания хлороформа, показывает, что хлорофом экстрагирует из водн. р-ра комплекс красителя с I, характеризуемый полосой поглощения с максимумом ~ 500 *мμ*. Остаток растворим в воде только в том случае, если в исходном водн. р-ре I находился в колл. форме. П. Ф.

57998. **Синтез 1-алкил-2-бром-3,5,-динитробензолов. Фиренс, Аллё, Мартен** (Synthèse de 1-alcoyl-2-bromo-3,5 dinitro-benzènes. F i e r e n s P. J., C., H a l l e u x A., M a r t i n R. H.), Bull. Soc. chim., belges, 1955, **64**, № 11—12, 658—666 (франц.; рез. англ.)

Описан синтез 2-бром-3,5-динитротолуола (I), 2-бром-3,5-динитроэтил-(II), 2-бром-3,5-динитроизопропил-(III) и 2-бром-3,5-динитро-*трет*-бутилбензола (IV). Нитрованием o-крезола в CH_3COOH получают 3,5-динитро-o-крезол, выход 70%, т. пл. 85° (из сп.); 2-метокси-3,5-динитротолуол (V), т. пл. 66°. Действием NH_3 на V в CH_3OH получают 3,5-динитро-o-толуидин (VI) с почти колич. выходом. Из VI р-цией Зандмейера получают I, выход 55—60%, т. пл. 90° (из бзл.-петр. эф.). o-Оксиацетофенон (полученный перегруппировкой Фриса из $CH_3COOC_6H_5$) восстанавливают по Клемменсену; выход o-этилфенола (VII) 75—85%, т. кип. 88—92°/14 *мм*. Смесь 13 *г* VII и 18 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при 70° до завершения сульфирования, разбавляют 23 *мл* воды и р-р приливают к 18,2 *мл* 65%-ной HNO_3 при < 0°, выдерживают 12 час. при ~ 20° и 1—2 часа при 70°; выход 2-этил-4,6-динитрофенола (VIII) 70%, т. пл. 37° (из сп.). Действием на VIII $(CH_3)_2$-SO_4 получают 2-этил-4,6-динитроанизол (IX), выход > 90%, т. пл. 67° (из CH_3OH). Обработкой IX в CH_3-OH NH_3 получают 2-этил-4,6-динитроанилин (X), выход почти колич., т. пл. 153,5° (из CH_3OH). Из X получают II, выход 65%, т. пл. 78,5°. Гидрирование o-изопропенилфенола в присутствии $Pd/SrCO_3$ дает

о-изопропилфенол (**XI**), т. кип. 93—98°/13 *мм*. Описанными выше методами из **XI** последовательно получают: 2-изопропил-4,6-динитрофенол, выход 55%, т. пл. 55°; 2-изопропил-4,6-динитроанизол, т. пл. 55—55,5° (из CH_3OH); 2-изопропил-4,6-динитроанилин, выход более 90%, т. пл. 135—136°; **III**, выход 40%, т. пл. 83—84°. При нитровании *о-трет*-бутилфенола (**XII**), т. кип. 114/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5230, в условиях получения **VIII** происходит перегруппировка и образуется 4-*трет*-бутил-2,6-динитрофенол. К р-ру 1 *г* **XII** в 1 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 0° смесь 2,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,38) и 2,5 *мл* лед. CH_3COOH и нагревают 2—3 мин. при 70°; выход 2-*трет*-бутил-4,6-динитрофенола 40%, т. пл. 124—125° (из сп.). Далее получают: 2-*трет*-бутил-4,6-динитроанизол, т. пл. 81° (из CH_3OH); 2-*трет*-бутил-4,6-динитроанилин, т. пл. 192° (испр.), и, наконец, **IV**, выход 50%, т. пл. 66°. П. А.

57999. О выделении вицинального мета-ксилидина. Маркус, Бэрдяну, Теодореску (Despre izolarea vicinal-meta-xilidinei. Marcus J., Bărdeanu A., Teodorescu Z.), Rev. chim., 1956, **7**, № 2, 109—112 (рум.; рез. русс., нем.)

Получен с почти 100%-ной чистотой *м*-ксилидин-2 (**I**) следующим путем: сырой ксилол с содержанием *м*-ксилола (**II**) 30% обогащают (см. Löfgren, Svensk. kem. Tid., 1948, **12**, 281) до содержания **II** 77%, нитруют, получая тринитро-*м*-ксилол (**III**) с выходом 80—85%. **III** восстанавливают при помощи H_2S в NH_4OH, выход 2-нитро-4,6-диамино-*м*-ксилола (**IV**) 90—95%, тетразотированный **IV** дезаминируют посредством H_3PO_2, выход 2-нитро-*м*-ксилола (**V**) 50—60%. **V** восстанавливают Zn в HCl (к-те) + CH_3COOH, выход **I** 75%. И. А.

58000. Способ получения N,N′-дибензилэтилендиамина. Никифорова О. К., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 1, 13—16

Разработан способ получения N,N′-дибензилэтилендиамина (**I**), соль которого с бензилпенициллином (бициллин, бензатинпенициллин) оказывает длительное лечебное действие, а также может применяться per os. Гидрируют 100 *г* N,N′-дибензилиденэтилендиамина (**II**) в 250 *мл* абс. спирта над 4 *г* скелетного Ni 4—4,5 часа при 78—80°, 145—155 *атм*. После 10—15 час. стояния выпадает 11 *г* 1,3-дибензил-2-фенилтетрагидроимидазола (**III**), а из маточного р-ра выделяют 49 *г* **I**, т. кип. 203°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5661; *d* 1,030; сульфат, т. пл. 250,5—251°; диацетат, т. пл. 117—118; карбонат (пропускают CO_2 через эфирный р-р основания), т. пл. 96—98°. Из 11 *г* **III** получают 6 *г* **I**. Для получения **II** к р-ру 300 *г* хлоргидрата этилендиамина в 90 *мл* воды прибавляют при охлаждении 185 *г* NaOH, добавляют 475 *г* C_6H_5CHO в 1 *л* эфира. Через 2 часа (29—30°) выделяют 81—86% **II**, т. пл. 51—52° (из эф.+ бзн.). Н. Ш.

58001. Синтетические спазмолитики. II. Некоторые ациклические аналоги папаверина. Сейерман-Крейг, Мартин, Уэйлс (Synthetic antispasmodics. II. Some acyclic analogues of papaverine. Cymerman-Craig J., Martin K. V., Wailes P. C.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 3, 385—391 (англ.)

Синтезированы, обладающие спазмолитич. действием малотоксичные аналоги папаверина с открытой цепью: N-алкил-α-аминодезоксианизоины (**I**), N-алкил-2-амино-1,2-ди-(*n*-метоксифенил)-этанолы (**II**) и N-алкилди-(*n*-метоксифенил)-метиламины (**III**) (для **I**—**III** алкил= метил (а), этил (б), диметил (в), диэтил (г) и изопропил (д)), а также N-этил-(**IVа**) и N-изопропил-(**IVб**)-1,2-ди-(*n*-метоксифенил)-этиламины. **I** получены аминированием α-бромдезоксианизоина (**V**); **II** — восстановлением **I** по Пондорфу; **III** — аминированием 4,4′-ди-(метоксифенил)-метилбромида (**VI**); **IVа** — восстановлением ацетильного производного 1,2-ди-(*n*-метоксифенил)-этиламина (**VII**) $LiAlH_4$; **IVб** — р-цией дезоксианизоина (**VIII**) с $HCON(C_3H_7$-*изо*$)_2$ **Iг** при кипячении 7,5 часа с Zn/Hg и 5 н. HCl количественно распадается на 1,2-ди-(*n*-метоксифенил)-этан, т. пл. 123° (из сп.), и $NH(C_2H_5)_2$. При попытке аминирования 1-хлор-1,2-ди-(*n*-метоксифенил)-этана $NH(C_2H_5)_2$ в C_6H_6 получен 4,4-диметоксистильбен, т. пл. 210°. При кипячении 30 мин. 0,01 моля ди-*n*-метоксифенилметана в 16 *мл* $CHCl_3$ с 0,014 моля Br_2 получен ди-(3-бром-4-метоксифенил)-метан, выход 100%, т. пл. 101,5° (из петр. эф.), образующийся также при р-ции (0°) 10 *г* 2-броманизола в 90 *г* 80%-ной H_2SO_4 с 15 *мл* 40%-ного CH_2O. При бромировании (0°, 3 часа) 8 молей 4,4′-диметоксифенилметанола (**IX**) в 25 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* пиридина (или в CCl_4) 1 молем PBr_3 в 5 *мл* C_6H_6 образуется 4,4′-диметоксибензофенон, т. пл. 141° (из петр. эф.). Смесь 11,45 *г* **VIII**, 50 *мл* $CHCl_3$, 30 *мл* эфира и 2,5 *мл* Br_2 нагревают 30 мин. при 100° и получают **V**, выход 75%, т. пл. 103° (из петр. эф.). Р-р **V** в C_6H_6 насыщают алкиламином, оставляют на 12 час и выделяют **I** (указаны выход в %, т. кип./*мм* или т. пл. в°С и т. пл. хлоргидратов (ХГ) или иодгидратов (ИГ) в °С): **Iа**, 90, 190/0,001, $n^{17}D$ 1,6040; ХГ, 235—236 (из сп.); **Iб**, 85, 183/0,001, $n^{16,5}D$ 1,5922; ХГ, 187—188 (из сп.-этилацетата); **Iв**, 90,—, ИГ, 169 (из сп.-этилацетата); **Iг**, 94, 168—173/0,06, 131; ИГ, 140 (из воды); **Iд**, 90, 182/0,001, $n^{20,5}D$ 1,5818; ИГ,100 (из воды). Аналогично получают **III**: **IIIа**, 90, 49—50 (из водн. сп.); *n*-толуолсульфонат, т. пл. 115 (из сп.); **IIIб**,—,149/0,01, 38,5; бензоат, т. пл. 140° (из сп.); **IIIв**, —, 86,5 (из водн. сп.); ИГ, 186 (разл.; из этилацетата); **IIIг**,—, 57 (из водн. сп.); ХГ, 105 (из воды); **IIIд**, 64, 63; ИГ, 100 (из водн. сп.). Смесь 3,6 *г* **Iа**, 10 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 25 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят 17 час., отгоняя ацетон, и получают **IIа**, выход 90%, т. кип. 180°/0,001 *мм*, т. пл. 127—128° (из бзл.-петр. эф.); аналогично получают **IIб**, выход 95%, т. кип. 180°/0,001 *мм*, т. пл. 114° (из петр. эф.); **IIв**, ХГ, т. пл. 248° (разл.; из сп.); ИГ, т. пл. 211° (из сп.-этилацетата); **IIг**, выход 98%, $n^{15}D$ 1,5613, т. пл. 75° (из петр. эф.); ИГ, т. пл. 189° (из воды); **IIд**, выход 90%, т. кип. 170—174°/0,001 *мм*, т. пл. 124° (из петр. эф.). 0,016 моля **VII**, т. пл. 158° (из водн. сп.) и эфирный р-р 0,012 моля $LiAlH_4$ кипятят 7 час. и получают **IVа**, выход 80%, т. пл. 60°; ХГ, т. пл. 167°. К 4 моля HCOOH добавляют 4 моля изопропиламина, затем 1 моль **VIII** и 1 *мл* CH_3COOH, отгоняют воду, нагревают 3 часа, повышая т-ру до 205°, приливают 50 *мл* 2 н. HCl, кипятят 1 час и выделяют **IVб**, выход 20%, т. пл. 47—48°; ИГ, т. пл. 177—178° (из сп.-этилацетата). 7 *г* **IX** в 60 *мл* C_6H_6 насыщают HCl, оставляют на 4 часа и получают **VI**, выход 46%, т. пл. 70°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54482. Д. В.

58002. Получение *о*- и *n*-ацетамидобензальдегидов. Браун, Браун (The preparation of *o*- and *p*-acetaminobenzaldehydes. Brown J. J., Brown R. K.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 12, 1819—1823 (англ.)

n-Ацетамидобензальдегид получен обработкой 5 *г* N, N-диацетил-*n*-толуидина (**I**) 10,3 *г* N-бромсукцинимида в 100 *мл* CCl_4 (1 час, 100° и при освещении лампой дневного света) с последующим гидролизом упаренного в вакууме фильтрата р-ром 10 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* воды (1 час, ~100°), декантацией и экстрагированием эфиром (3×100 *мл*), выход 70%, т. пл. 152—153° (из бзл.+ петр. эф.). Аналогично из производных *о*-толуидина 1-CH_3-2-$(CH_3CO)_2NC_6H_3R$-4 (**II**) получены соответствующие альдегиды 1-(CHO)-2-$CH_3CONHC_6H_3R$-4 (**III**) (приведены значения R в **II** и в **III**, время р-ции в часах, выход **III** в %, т. пл. в °С **III** и его оксима). H, H, 8, 66, 70—71 (из петр. эф.), 193—194, Cl, Cl, 3, 69, 124—125 (из водн. сп.), 215—216 (из водн. сп.);

$N(COCH_3)_2$, $NHCOCH_3$, 3, 79, 233—235° (из сп.),—, (фенилгидразон, т. пл. 252—254°); $OCOCH_3$, OH, 2,5, 70, 238—239 (из водн. сп.), 215 (из воды). Кипячением (17 час.) 20 г 4-хлор-*о*-толуидина, полученного по ранее описанному методу (Hodgson H. H., Moore F. H., J. Chem. Soc., 1926, 2036) с 50 мл $(CH_3CO)_2O$ с последующим добавлением 200 мл воды и экстрагированием эфиром получено 24 г **II** (R = Cl), т. кип. 154°/8,5 мм, т. пл. 40—42°. Аналогично ацетилированы 2,4-*бис*-(ацетамино)-толуол, полученный из 2,4-диаминотолуола по известному методу (Lumière A. L., Barbier H., Bull. Soc. chim. France., 1905, 33, 783), 2-амино-4-окситолуол (**IV**) и 4-нитро-2-толуидин, полученный по ранее описанному методу (Cohen J. B., Dakin H. D., J. Chem. Soc., 1902, **81**, 1324) (приведены значения R в полученных **II**, р-ритель, взятый для экстрагирования **II** и т. пл. в °С): $N(COCH_3)_2$, $CHCl_3$, 109—110 (из бзл.+ петр. эф.); $OCOCH_3$, эфир, 72—73 (из петр. эф.); NO_2, $CHCl_3$, 81—83 (из бзл.+ петр. эф.); в последнем случае наряду с **II** (R = NO_2) получен также плохо растворимый в C_6H_6 4-нитро-*о*-ацетотолуидид, т. пл. 151—153°. Полученный из 2-нитро-*п*-толуидина по методу (Cohen и др., см. ссылку выше) 2-нитро-4-окситолуол (5 г) восстанавливали $Na_2S_2O_4$ (50 г) в присутствии KOH (12 г) в 100 мл воды, через 15 мин. (~20°) подкислили (по конго) HCl и нагрели до ~100° до удаления SO_2, фильтрат нейтрализовали 10%-ным $NaHCO_3$ и экстрагировали эфиром 3 г **IV**, т. пл. 147—150°. 1 г **III** (R = Cl) гидролизован в 2-амино-4-хлорбензальдегид, выход 550 мг, т. пл. 86—87° (из водн. сп.), нагреванием 15 мин. с 40 мл 2 н. NaOH и 20 мл CH_3OH с последующей декантацией и экстрагированием эфиром. Обработкой **I** водн. Na_2CO_3 (1 час., ~100°) получен *п*-ацетотолуидид, т. пл. 149—150° (из бзл.). А. К.

58003. Новый местный анестетик: N-(β-диэтиламиноацетил)-*п*-аминоацетофенон. Тричерри, Гудзон (Un nuovo anestetico locale: N-(β-dietilaminoacetil)-p-aminoacetofenone. Tricerri S., Guzzon V.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 11, 883—888 (итал.; рез. англ.)

Синтезирован N-(β-диэтиламиноацетил)-*п*-аминоацетофенон (**I**), обнаруживший местноанестетич. активность, спазмолитич. действие и влияние на артериальное давление подобные таковым у ксилокаина при значительно ме́ньшей токсичности. Взаимодействием 1 моля *п*-аминоацетофенона с 1,1 моля $ClCH_2COCl$ в 3 объемах CH_3COOH в присутствии $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ при ~20° получают с высоким выходом N-(β-хлорацетил)-*п*-аминоацетофенон, т. пл. 144—145°, конденсация последнего с 2,5 моля $(C_2H_5)_2NH$ в C_6H_6 (кипячение 8 час.) дает с колич. выходом **I** (выделен выпариванием фильтрата в вакууме, обработкой остатка 2 л воды + 1 моль HCl, доведением pH до 6,5 посредством NaOH, подщелачиванием фильтрата), т. пл. 76—77° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1); хлоргидрат, т. пл. 165—166° (из сп.). Л. Я.

58004. Синтез эфиров α-фенил-β-арил-β-алкиламинопропионовых кислот из арилиденалкиламинов и этилфенилацетата в присутствии безводного хлористого алюминия. Моллов Н. М., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 3, 482—485

Р-ция присоединения $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ (**I**) по двойной связи C=N в присутствии $AlCl_3$ (см. РЖХим, 1956, 3827) распространена на шиффовы основания, полученные из C_6H_5CHO и β-нафтальдегида с CH_3NH_2 и $C_2H_5NH_2$. При этом получают хлоргидраты (ХГ) $ArCH(NHR)CH(C_6H_5)COOC_2H_5$ где Ar = C_6H_5 (**II**), Ar = β-$C_{10}H_7$ (**III**), всюду R = CH_3 (а), R = C_2H_5(б), которые с целью подтверждения строения действием KNCO превращают в производные дигидроурацила. К р-ру 1,80 г $C_6H_5CH{=}NCH_3$ и 2,5 г **I** в 2 мл C_6H_6 постепенно добавляют 2 г $AlCl_3$, через 15—20 мин. охлаждают, встряхивают с 20 мл HCl (к-ты) и оставляют на 12 час. получают ХГ **IIа** (**IV** — к-та), выход 28%, т. пл. 205—206° (разл.; из эф.); **IIа**, т. пл. 35—36° (из водн. сп.); ХГ **IV** (щел. омыление **IIа**), т. пл. 190—191° (разл.; из сп.+ эф.). Аналогично, но после нагревания 2 часа при 50—55°, получают ХГ **IIб** (**V** — к-та), выход 21%, т. пл. 205—206° (разл.; из сп.); **IIб**, т. пл. 55—56° (из бзн.); ХГ **V**, т. пл. 183—184° (разл.; из сп.-эф.). Из β-нафтилиденметиламина получают ХГ **IIIа**, выход (неочищ.) 41%, т. пл. 198—199° (разл.; из сп.+ эф.); **IIIа**, т. пл. 87,5—88,5° (из бзн.); из β-нафтилиденэтиламина, т. пл. 62,5—63° (из бзн.)— ХГ **IIIб**, выход 18%, т. пл. 177—178° (разл.; из сп.+ + эф.). Нагревают 0,64 г ХГ **IIа** и 0,24 г KNCO в 3 мл спирта и 3 мл воды 2 часа при 100°, добавляют 2 мл конц. HCl и нагревают еще 1/2 часа, получают 1-метил-5,6-дифенилдигидроурацил, т. пл. 247—248° (из сп.). Аналогично из **IIб** (4 часа нагревания) получают 1-этил-5,6-дифенил-(34%, т. пл. 231—232° (из сп.), из **IIIа** (1 час нагревания)— 1-метил-5-фенил-6-(β-нафтил)-дигидроурацил (44%, т. пл. 252—253° (из сп.)). Н. Ш.

58005. Нитрование *о*-ацетиламиноэтилбензола. Ханш (Nitration of *o*-acetylaminoethylbenzene. Hansch Corwin), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1026—1029 (англ.)

Описано получение 5-нитро-(**I**), 4-нитро-(**II**) и 3-нитро-2-аминоэтилбензола (**III**) нитрованием *о*-ацетиламиноэтилбензола (**IV**) и доказано строение **I**—**III** превращением их (р-цией Зандмейера) в соответствующие хлорнитроэтилбензолы с последующим окислением в соответствующие нитрохлорбензойные к-ты. Оптимальные условия получения **I** и **III** — нитрование **IV** дымящей HNO_3 в CH_3COOH с последующим гидролизом 5-нитро-(**V**) и 3-нитро-(**VI**)-2-ацетиламиноэтилбензола. Для получения **II** нитрование **IV** (10 г) конц. HNO_3 (10 мл) проводят в H_2SO_4 (20 мл) при 0—5°, выливают на лед, отделяют 11,8 г смеси 4-нитро-2-ацетиламиноэтилбензола (**VII**) и **VI** и после кипячения 1,5 часа с 20 мл конц. H_2SO_4 + 40 мл H_2O перегоняют с паром, из дистиллата охлаждением выделяют 3,7 г **II**, т. пл. 60—61°. Из р-ра извлекают эфиром смесь **II** и **III**; остаток от перегонки с паром содержит 0,8 г 2-амино-5-нитроэтилбензола. Ацетилированием *о*-этиланилина CH_3COOH или $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 5 мин.) получен **IV**, т. пл. 111—111,8° (из лигр.). К 100 г **IV** в 180 мл лед. CH_3COOH и 40 мл HNO_3 (*d* 1,50) добавляют (~30 мин., 50—55°) еще 150 мл HNO_3, выдерживают при 50—55° 1 час 30 мин. и выливают в ледяную воду, через 1 час осадок обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, выход смеси **V** и **VI** 80%; кипятят 2 часа с 80 мл H_2SO_4 в 250 мл воды, перегоняют с паром, дистиллят (40 л) извлекают эфиром, остаток после удаления эфира хроматографируют на Al_2O_3, вымывая последовательно C_6H_6 + лигроин (9 : 1) и C_6H_6 17,6 г **III**, т. пл. 31—32°, а затем эфиром — 3,65 г **I**. Остаток после отгонки с паром экстрагирован (3× ×200 мл) кипящий 10%-ной H_2SO_4, после ~12 час. стояния на льду, отфильтровывают **I**, из фильтрата нейтр-цией выделяют порцию **I**, выход **I** 26,5 г, т. пл. 85—87° (из бзл.). Действием $(CH_3CO)_2O$ на **I**, **II** и **III** получен соответственно **V**, т. пл. 154,5—156° (из бзл.), **VI** т. пл. 164—166° (из бзл.), и **VII**, т. пл. 160,5—161,5° (из бзл.). А. К.

58006. Синтез некоторых N-замещенных 2-(3,4-диоксифенил)-этиламинов. Форбс (The synthesis of some N-substituted 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethylamines. Forbes E. J.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3926—3932 (англ.)

Синтезированы N-2-(3,4-диоксифенил)-этил-3,4-метилендиоксибензил-(**I**) и N-(3,4-диоксибензил)-2-(3,4-диоксифенил)-этилметил-(**II**)- амины. Для получения **I**

из β-(3,4-дибензилоксифенил)-пропионовой к-ты (**III**) получен (см. Schöpf, Perrey, Jachk, Annalen, 1932, **497**, 32) азид (**IIIа**), превращенный в метиловый эфир N-2-(3,4-дибензилоксифенил)-этилкарбаминовой к-ты (**IV**), гидролизованный в 2-(3,4-дибензилоксифенил)-этиламин (**V**), выделенный в виде хлоргидрата (ХГ), выход 80%, т. пл. 133° (из сп.-этилацетата); **V** конденсирован с пипероналем (**VI**) в 2-(3,4-дибензилоксифенил)-N-3,4-метилендиоксибензилиденэтиламин (**VII**), восстановленный в дибензиловый эфир **I**, ХГ которого (**VIII**) дебензилирован над $Pd/BaSO_4$ в ХГ **I**, т. пл. 222° (из *изо*-C_3H_7OH). При кипячении 2 часа гидразида **III** (**IIIб**) в C_6H_6 образуется 2-(3,4-дибензоилоксифенил)-этилизоцианат (**IX**), гидролизующийся кипящим водно-спирт. р-ром КОН в N,N′-ди-(2-(3,4-дибензилоксифенил)-этилмочевину (**X**), т. пл. 168°(из бзл. или сп.); при добавлении к кипящему бензольному р-ру **IX** р-ра 3,4-метилендиоксибензойной к-ты (**XI**) в диоксане образуются **X**, ангидрид **XI**, т. пл. 147° (из бзл.-сп.), и, в небольшом кол-ве N-2-(3,4-дибензилоксифенил)-этил-3,4-метилендиоксибензамид, т. пл. 136—137° (из сп.). При нагревании амида **III**, т. пл. 126°, с метанольным р-ром CH_3ONa и Br_2 получается монобромамид, т. пл. 141—141,5° (из CH_3OH), вторичная т. пл. 152—153°, который при гидролизе кипячением 8 час. с водно-спирт. р-ром щелочи дает, повидимому, β-(3,4-дибензилокси-6-бромфенил)-пропионовую к-ту, т. пл. 116° (из бзл.-петр. эф.). При попытке N-метилирования 5 *г* N-(3,4-диметоксибензил)-2-(3,4-диметоксифенил)-этиламина (**XII**) нагреванием (5 час., 100°) с 1,8 *мл* 40%-ного CH_2O и 1,8 *мл* НСООН получен 2-(3,4-диметоксибензил)-6,7-диметокси-1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин (**XIII**), выход 3 *г*, т. пл. 99° (из сп.) иодметилат (ИМ), т. пл. 222° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 172° (из водн. CH_3OH), деметилированный нагреванием (30 мин., 125°) в атмосфере CO_2 с HJ (к-той) в 2-(3,4-диоксибензил)-6,7-диокси-1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин, ХГ, т. пл. 228° (из разб. HCl). Строение **XIII** подтверждено его образованием циклизацией (1 час, 100°) с 20%-ной HCl N-(3,4-диметоксибензил)-N-2-(3,4-диметоксифенил)-этил-N-оксиметиламина, полученного при р-ции (30 мин., 100°) 1 *г* **XII** с 0,4 *мл* 40%-ного CH_2O. При гидрировании 1 *г* метосульфата (**XIVа**), т. пл. 170—171° (из сп.), 3,4-диметоксибензилиден-2-(3,4-диметоксифенил)-этиламина (**XIVб**) в смеси 50 *мл* спирта и 10 *мл* воды над 0,05 *г* Pt (из PtO_2) в результате гидролиза **XIVа** образуется 2-(3,4-диметоксифенил)-этилметиламин (**XV**); иодгидрат, т. пл. 131°; пикрат, т. пл. 162—163°. При гидрировании 0,5 *г* ИМ **XIVб** над Pt (из PtO_2) в 60 *мл* диоксана, в результате отщепления CH_3-группы образуется иодгидрат **XII**, т. пл. 206°. N-нитрозопроизводное, т. пл. 109—110° (из сп.). Аналогично при гидрировании ИМ N-3,4-метилендиоксибензилиден-2-фенилэтиламина, т. пл. 85—87° (из сп.), при помощи $LiAlH_4$ в эфирном р-ре и при разложении разб. H_2SO_4 получен N-(3,4-метилендиоксибензил)-2-фенилэтиламин (**XVI**); ХГ т. пл. 250° (из разб. HCl), а при разложении щелочью, извлечении продукта разб. к-той и обработке р-ра $NaNO_2$ получено N-нитрозопроизводное **XVI**, т. пл. 84° (из водн. сп.). **II** синтезирован конденсацией **XV** с 3,4-диметоксибензилхлоридом (**XVII**) в спирт. р-ре с последующим деметилированием образующегося ХГ N-(3,4-диметоксибензил)-2-(3,4-диметоксифенил)-этилметиламина (**XVIII**) нагреванием (2 часа, 160—170°) с конц. HCl; ХГ **XVIII** получен также оксиметилировнием **XII** CH_2O в спирт. р-ре с последующим гидрированием. Гидрированием над скелетным Ni в 15 *мл* диоксана 2,5 *г* N-3,4-метилендиоксибензилиден-2-(3,4-диметоксифенил)-этиламина получен N-2-(3,4-диметоксифенил)-этил - 3, 4 - метилендиоксибензиламин; ХГ, т. пл. 200°; пикрат, т. пл. 158° (из сп.). 36 *г* β-(3,4-диоксифенил)-пропионовой к-ты, 68,5 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, 82 *г* K_2CO_3 и 0,45 *л* спирта кипятят 6 час., продукт р-ции кипятят 4 часа с р-ром 25 *г* КОН в 40 *мл* воды и получают **III**, выход 52 *г*, т. пл. 118°. 10 *г* **III** в 30 *мл* диоксана метилируют эфирным р-ром CH_2N_2, отгоняют диоксан, остаток кипятят 5 час. с 10 *мл* 90%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 5 *мл* $C_5H_{11}OH$ и получают **IIIб**, выход 8,3 *г*, т. пл. 138—139°. Р-р **IIIа** (из 5,6 *г* **IIIб**) в C_6H_6, содержащем 50 *мл* CH_3OH, кипятят 4 часа и получают **IV**, выход 75%, т. пл. 78° (из петр. эф.). Смесь **V** (из 1,2 *г* ХГ **V**) и 0,5 *г* **VI** нагревают 30 мин. при 100°/50 *мм*, разбавляют спиртом и получают **VII**, выход 1 *г*, т. пл. 77—78° (из сп.). 2 *г* **VII** в 10 *мл* диоксана гидрируют 1,5 часа над скелетным Ni и получают **VIII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 194° (из водн. сп.). Р-р 6,5 *г* **XV** (полученного нагреванием при 80° водн. р-ра шиффова основания 2-(3,4-диметоксифенил)-этиламина и **VI**) и 5,1 *г* **XVII** в 20 *мл* абс. спирта оставляют на 3 дня и выделяют ХГ **XVIII**, выход 3,2 *г*, т. пл. 200° (из сп.); иодгидрат **XVIII**, т. пл. 187—188° (из воды). 2 *г* **XII**, 0,5 *мл* 40%-ного CH_2O и 50 *мл* спирта кипятят 30 мин., охлаждают, гидрируют над скелетным Ni и получают ХГ **XVIII**, выход 80%, т. пл. 200°; ИМ, т. пл. 184° (из CH_3OH); или 1,8 *г* **XII** и 2 *мл* CH_3J в 15 *мл* ацетона кипятят 12 час. и получают ИМ **XVIII**.

Д. В.

58007. Арил-2-галоидоалкиламины. Часть XIII. Хлорэтиламинопроизводные некоторых феноксиалкановых кислот и некоторые замещенные α-аминокислоты. Дейвис, Робертс, Росс (Aryl-2-halogenoalkylamines. Part XIII. Chloroethylamino-derivatives of some phenoxyalkanoic acids and of some substituted β-amino-acids. Davis W., Roberts J. J. Ross W. C. J.), J. Chem. Soc., 1955, March 890—895 (англ.)

В продолжение работ по изучению в-в, тормозящих рост опухолей (см. часть XII РЖХим, 1955, 26159), синтезированы *п*-ди-[(2-хлорэтиламино)-фенокси]-алкилкарбоновые к-ты (**Iа — г**) взаимодействием окиси этилена (**II**) с эфирами *п*-аминофеноксиалкилкарбоновых к-т (**III**), действием на полученные эфиры *п*-ди-[(2-оксиэтиламино)-фенокси]-акилкарбоновых к-т (**IV**. $POCl_3$ и гидролизом образовавшихся эфиров **I** (**V**).

$$п\text{-}R'RNC_6H_4O(CH_2)_nCOOR''$$

I R = R′ = $ClCH_2CH_2$, R″ = H, **а** $n = 1$, **б** $n = 2$, **в** $n = 3$, **г** $n = 4$; **III** R = R′ = H **а** $n = 1$, R″ = C_2H_5, **г** $n = 4$, R″ = H; **IV** R = R′ = $HOCH_2CH_2$; **а** $n = 1$, R″ = C_2H_5; **б** $n = 2$, R″ = CH_3, **в** $n = 3$, R″ = CH_3; **V** R = R′ = $ClCH_2CH_2$ **а** $n = 1$; R″ = C_2H_5; **б** $n = 2$, R″ = CH_3, **в** $n = 3$, R″ = CH_3.

IIIг получен конденсацией *п*-ацетаминофенола (**VI**) с 1,4-дибромбутаном (**VII**) с последующим цианированием и гидролизом. Аналогично конденсацией **VI** с 1,10-дибромдеканом с очень плохим выходом получен *п*-ацетаминофеноксидецилбромид, т. пл. 122,5—125° (из C_5H_{12}). Кроме того, синтезированы α-амино-*п*-ди-(2-хлорэтиламино)-фенилкарбоновые к-ты (**VIIIа — в**). Конденсацией $CH_3CONHCH(COOC_2H_5)_2$ (**IX**) с C_6H_5-CH_2CH_2Br (**X**) и гидролизом образовавшегося этилового эфира С-ацетамидо-С-фенилэтилмалоновой к-ты (**XI**) получают α-амино-γ-фенилмасляную к-ту (**XII**); аналогично из *п*-нитрофенилэтилбромида (**XIII**) получают диэтиловый эфир ацетамидо-*п*-нитрофенилмалоновой к-ты (**XIV**) и α-амино-γ-*п*-нитрофенилмасляную к-ту (**XV**). Гидрированием **XIV** получают диэтиловый эфир ацетамино-*п*-аминофенилэтилмалоновой к-ты (**XVI**), который действием **II** переводят в диэтиловый эфир ацетамино-*п*-(ди-2-оксиэтиламино)-фенилэтилмалоновой к-ты (**XVII**). Из **XVII** через диэтиловый эфир,

ацетамино-*п*-(ди-2-хлорэтил)-фенилэтилмалоновой к-ты (XVIII) получают **VIIIб.**

$4\text{-}(ClCH_2CH_2)_2NC_6H_4(CH_2)_nCH(NH_2)COOH$

VIII а $n = 0$, **б** $n = 2$, **в** $n = 3$

Аналогично получают **VIIIв. VIIIа** синтезируют превращением *п*-[ди-(2-хлорэтиламино)-бензальдегида] (XIX) в дихлоргидрат α-амино-*п*-(ди-2-хлорэтиламино)-бензилцианида (XX) и гидролизом **XX** конц. HCl. Попытка получать **VIIIа** через этиловый эфир *п*-аминофенил-α-оксииминоуксусной к-ты (XXI) оказалась неудачной. Определена степень гидролиза 0,02 мол. р-ров **I** и **VIII** в 50%-ном водн. ацетоне при 66° в течение 30 мин. Выяснено, что все **I** обладают способностью тормозить рост опухолей; особенно активна **Iб.** 25 *г* **II** прибавляют к суспензии 25 *г* **IIIа** в 50 *мл* 1 н. CH_3COOH; через 24 часа избыток **II** удаляют в вакууме, остаток извлекают эфиром и выделяют **IVа**, выход 18 *г*, т. пл. 57,5° (из бзл.-петр. эф.). **IVа** превращают через **Vа** (т. пл. 55,5°)(из петр. эф.) в **Iа**, т. пл. 112° (из петр. эф.); **IVб**, т. пл. 68° (из бзл.); **Vб**, т. пл. 51° (из пентана); **Iб**, т. пл. 93° (из циклогексана); **IVв**, т. пл. 37° (из бзл.-циклогексана); **Vв**, т. пл. 65° (из CCl_4-петр. эф.); **Iв**, т. пл. 85,5° (из циклогексана). Из **VII** и 40 *г* **VI** получают *п*-ацетаминофеноксибутилбромид (XXII), выход 42 *г*, т. пл. 102,5° (из CCl_4); **XXII** превращают в *п*-ацетамидофеноксибутилцианид (XXIII) выход 89%, т. пл. 105,5° (из бзл.); нагревание **XXIII** с конц. HCl приводит к образованию хлоргидрата **IIIг**, т. пл. 188° (разл., из конц. HCl); метиловый эфир **IIIг**, т. пл. 65° (из бзл.+ петр. эф.), анологично описанному превращают в **Iг**, т. пл. 87,5° (из петр. эф.). К р-ру 0,6 *г* Na в 50 *мл* спирта прибавляют 5,4 *г* **IX** и 6 *г* **X**; кипятят 16 час. и выделяют **XI**, выход 5,1 *г*, т. пл. 114—115° (из петр. эф.). Р-р 1 *г* **XI** в 3 н. HCl нагревают 3 часа, упаривают, прибавляют CH_2COONa и получают **XII**, т. пл. 295—296°. Из 40 *г* **XIII** и 33,2 *г* **IX** получают **XIV**, т. пл. 117,5° (из бзл.+ петр. эф.), при гидролизе **XIV** 3 н. HCl образуется **XV**, т. пл. 233° (из воды). 30 *г* **XIV** гидрируют в 500 *мл* спирта, над скелетным Ni, при 40—50° и получают **XVI**, т. пл. 113° (из бзл.+ циклогексана). Обработкой **XVI** в 2 н. CH_3COOH **II** получают **XVII**, т. пл. 122° (из бзл.-петр. эф.). 0,7 *г* **XVII** нагревают с 1 *мл* $POCl_3$ в 10 *мл* C_6H_6 0,5 часа и получают **XVIII**, т. пл. 79—80° (из петр. эф.). **XVIII** кипятят 1 час с конц. HCl и получают **VIIIб**, т. пл. 174—176° (из сп.). Из 5 *г* *п*-аминофеноксиэтилбромида и 20 *мл* **II** в 15 *мл* 2 н. CH_3COOH получают *п*-(ди-2-оксиэтиламино)-феноксиэтилбромид (XXIV), т. пл. 82—83° (бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 110° (из бзл.). 9 *г* **XXIV** конденсируют с 5,4 *г* **IX** и 10 *г* полученного в-ва нагревают 1 час. с 10 *мл* $POCl_3$ в 30 *мл* C_6H_6; хроматографированием на Al_2O_3 выделяют диэтиловый эфир ацетамино-*п*-(ди-2-хлорэтиламино)-феноксиэтилмалоновой к-ты, т. пл. 102—103° (из петр. эф.). 100 *г* 3-фенилпропилбромида нитруют смесью 200 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) и 50 *мл* HNO_3 (*d* 1,50) при 0° и получают *п*-нитрофенилпропилбромид (XXV), выход 20%, т. кип. 130—136°/0,4 *мм*, 156—160°/2 *мм*, т. пл.—2°—0°, $n^{21}D$ 1,5780; *п*-нитрофенилпропилпиридинийбромид, т. пл. 177—180° (из эф.+ CH_3OH). **XXV** конденсируют с **IX** и получают диэтилацетамино-*п*-нитрофенилпропилмалонат (XXVI), т. пл. 75—78° (из бзл.-петр. эф.) 9,8 *г* **XXVI** гидрируют в спирте над $Pd/CaCO_3$ и получают диэтилацетамино-*п*-аминофенилмалонат (XXVII), выход 8 *г*, т. пл. 74—75,5° (из эф.-пентана); пикрат, т. пл. 179—180° (из бзл.). 6 *г* **XXVII** обрабатывают **II** в разб. CH_3COOH, выделившееся в-во растворяют в 30 *мл* $CHCl_3$, прибавляют 10 *мл* $POCl_3$, кипятят 0,5 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* конц. HCl, кипятят 4 часа и прибавлением насыщ. р-ра CH_3COONH_4 выделяют **VIIIв**, выход 3,7 *г*, т. пл. 180—184° (разл., из CH_3COOH). 2 *г* KCN и 1,6 NH_4Cl растворяют в воде и прибавляют 2,5 *г* **XIX** в 50 *мл* CH_3OH; через 4 дня (20°) разбавляют водой, извлекают эфиром и выделяют **XX**, выход 1,5 *г*, т. пл. 110—115° (разл.). 0,5 *г* **XX** растворяют в 50 *мл* конц. HCl, кипятят 3 часа, охлаждают, насыщают CH_3COONa и получают **VIIIа**, т. пл. 182° (из CH_3OH). Р-р 9 *г* α-оксиимино-*п*-нитрофенилацетата (XXVIII) в 1,5 *л* CH_3OH гидрируют над скелетным Ni и получают дихлоргидрат этилового эфира α-амино-*п*-аминофенилуксусной к-ты, выход 5,35 *г*, т. разл. ~250 (из эф.-CH_3OH); диацетат, т. пл. 175—177° (из воды); дихлоргидрат к-ты, т. пл.> 280° (из эф.+ + сп.). 1,7 *г* **XXVIII** гидрируют над Pt (из PtO_2) в 250 *мл* CH_3OH и получают **XXI**, т. пл. 141—142° (из бзл.-сп.). Хлоргидрат, т. пл. 205° (из эф.-сп.); диацетат, т. пл. 127—128°. **XXVIII** превращают в О-ацетат, т. пл. 105° (из бзл.+ петр. эф.), из которого гидрированием над Pt (из PtO_2) получают О-ацетат **XXI**, т. пл. 218—219° (из водн. сп.). Т. К.

58008. Арил-2-галоидоалкиламины. Часть XIV. Некоторые соединения, обладающие латентной цитоксической активностью. Росс, Уорик, Робертс (Aryl-2-halogenoalkylamines. Part XIV. Some compounds possessing latent cytotoxic activity. Ross W. C. J., Warwick G. P., Roberts J. J.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3110—3116 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (см. пред. реф.) в поисках в-в, тормозящих рост опухолей исследована серия арилди-2-хлорэтиламинов, в которых реакционная способность атома Cl должна увеличиваться под влиянием процессов, протекающих в организме. Синтезирован ряд производных N,N-ди-2-хлорэтил-*п*-фенилендиамина (I—V)

$R\text{—}HN\text{—}C_6H_3(R')\text{—}N(CH_2CH_2Cl)_2$ I—V

R′ = H, **а** R = H, **б** $R = C_3H_7CO$, **в** $R = FCH_2CO$, **г** $R = F_3CCO$, **д** $R = ClCH_2CO$, **е** $R = Cl_2CHCO$, **ж** $R = Cl_3CCO$, **з** $R = JCH_2CO$, **и** $R = C_6H_5CH_2CO$, **к** $R = 4\text{-}NO_2C_6H_4CO$, **л** $R = (C_6H_5O)_2PO$, **м** $R = (C_2H_5O)_2PO$; **II** R = H, $R' = CH_3$; **III** R = H, $R' = OCH_3$; **IV** $R = C_6H_5NHCO$, R′ = H **а** $R = 2\text{-}CH_3C_6H_4NHCO$, R′ = H, **б** $R = C_6H_5NHCO$, $R' = CH_3$ **в** $R = 4\text{-}CH_3C_6H_4NHCO$, R′ = H **V** $R = C_6H_5NHCS$, R′ = H, **а** $R = C_6H_5NHCS$, $R' = CH_3$.

На основании стабильности урендной связи в обычных условиях гидролиза установлено, что высокая степень активности Cl в производных **IV** не связана с превращением их в производные **I.** Конденсацией *п*-(ди-2-хлорэтиламино)-бензальдегида (VI) с анилином получен N-4-(ди-2-хлорэтиламино)-бензилиденанилин (VII), гидрированный в *п*-(ди-2-хлорэтиламино)-бензиланилин (VIII). Аналогично из **VI** и **Iа** получен тетра-(2-хлорэтиламино)-азометин (Vа), а также N-4-(ди-2-хлорэтиламино)-бензилиден-3-нитроанилин (VIIв) и N-4-(ди-2-хлорэтиламино)-бензилиден-4-анизидин (VIIв). Действием *п*-(ди-2-хлорэтиламино)-бензохлорида (IX) на NH_3 и на эфир глицина (X) синтезированы амид *п*-(ди-2-хлорэтиламино)-бензойной к-ты (XI), к-та) и этиловый эфир *п*-(ди-2-хлорэтиламино)-гиппуровой к-ты (XII, к-та) соответственно. Аналогично получены амид *м*-(ди-2-хлорэтиламинобензойной к-ты (XIII, к-та) и эфир *м*-(ди-2-хлорэтиламино)-гиппуровой к-ты (XIV к-та). Отсутствие биологич. активности у амидов **XI** и **XIII** подтверждает стабильность амидной связи к гидролизу in vivo. Действием $POCl_3$ на *п*-(ди-2-оксиэтиламино)-фенол (XV) получают *п*-(ди-2-хлорэтиламино)-фенол (XVI). Нитрозированием N,N-ди-2-хлорэтил-*м*-толуидина полу-

чают 4-(ди-2-хлорэтиламино)-2-метилнитрозобензол (**XVII**), т. пл. 103° (из бзл.-петр. эф.). **XVII** восстанавливают $SnCl_2$ или гидрируют под Pd в CH_3OH и получают **II**; хлоргидрат, т. пл. 200° (из сп.-петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 125° (из бзл.-петр. эф.); бензольное производное, т. пл. 156—157°. Аналогично из N, N-ди-2-хлорэтил-*м*-анизидина ($n^{23}D$ 1,5708) получают 4-(ди-2′-хлорэтиламино)-2-метоксинитрозобензол (**XVIII**), т. пл. 122° (из бзл.-петр. эф.). **XVIII** восстанавливают до **III**; монохлоргидрат, т. пл. 194° (разл., из сп.-петр. эф.). 1 моль хлоргидрата **Ia** суспендируют в эфире, растворяют в 2,5 молях 2 н. NaOH, прибавляют ангидрид или хлорангидрид соответствующей к-ты и полученные **Iб** — к кристаллизуют из C_6H_6-петр. эфира, или хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3. Получены (приведены в-ва и т. пл. в °C): **Iб**, 103, **Iв**, 123—124, **Iг** 109—110 (из петр. эф.); **Iд**, 137—138; **Iе**, 135; **Iж**, 113—114,5; **Iз**, 149—150; **Iи** 132,5; **Iк**, 176 (из сп.+ бзл.). К эфир. р-ру **Ia** (из 0,5 *г* хлоргидрата **Ia**) прибавляют 0,5 *мл* $(C_6H_5O)_2$-POCl и 1 мл $(C_2H_5)_3N$, упаривают, остаток растворяют в C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **Iл**, выход 0,55 *г*, т. пл. 128—130° (из бзл.+ петр. эф.). Аналогично получают **Iм**, т. пл. 113—114° (из петр. эф.). Нагревают эфир. р-р **Ia** (из 2,69 *г* хлоргидрата **Ia**) с 1,09 *мл* фенилизоцианата и выделяют **IV**, т. пл. 150—152° (из бзл.); аналогично получают **IVa**, т. пл. 170—171° (из этилацетата); **IVб**, т. пл. 159—161° (из бзл.+ петр. эф.), **IVв**, т. пл. 162° (из бзл.), **V**, т. пл. 147° (из бзл.+ петр. эф.), и **Va**, т. пл. 169° (из этилацетата). Кипятят **IVв** 3 часа в 50%-ном водн. ацетоне и выделяют 4-ди-2′-оксиэтиламино-4′-метилдифенилмочевину, т. пл. 168° (из этилацетата). Одночасовым кипячением р-ра 2,46 *г* **VI** [фенилгидразон т. пл. 95—96° (из сп.)] и 1 *мл* анилина в 100 *мл* эфира получают 2,35 *г* **VII**, т. пл. 62—64° (из сп.-петр. эф.). Гидрируют р-р 1 *г* **VII** в 20 *мл* спирта на скелетным Ni при 20° и выделяют хлоргидрат **VIII**, выход 0,65 *г*, т. пл. 145° (разл.). Аналогично **VII** получены **VIIб**, т. пл. 126—128,5° (из бзл.+ петр. эф.), **VIIв**, т. пл. 93° (из сп.), и **VIIa**, т. пл. 134—135° (из бзл.-петр. эф.). 25 *мл* окиси этилена (**XIX**) в 20 *мл* ацетона и 20 *г* 4-$H_2NC_6H_4$-$COOC_2H_5$ в 40 *мл* воды, 40 *мл* ацетона и 5 *мл* CH_3COOH нагревают 8 час. при 50°, прибавляют 20 *мл* **XIX** и нагревают еще 8 час.; бензольный р-р полученного продукта хроматографируют на Al_2O_3 и получают 4-$(HOCH_2CH_2)_2NC_6H_4COOC_2H_5$ (**XX**), т. пл. 61—61,5° (из бзл.). Из 10 *г* **XX** в 100 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* $SOCl_2$ получают 7,5 *г* **XI**, т. пл. 168° (из бзл.-циклогексана; (1 : 2). Из 2 *г* **XI** и 4 *мл* $SOCl_2$ получают **IX**, т. пл. 83—84°, из **IX** при действии конц. NH_4OH получают амид **XI**, т. пл. 125—126° (из бзл.-петр. эф.). Из 10 *г* хлоргидрата **X** и 2 *г* **IX** получают этиловый эфир **XII**, т. пл. 73,5—74° (из эф.-пентана). Хлорангидрид **XIII**, т. пл. 79—81° (из эф.-петр. эф.); амид **XIII**, т. пл. 110—112° (из бзл.+ пентан). Из р-ра 1 *г* хлорангидрида **XIII** в 25 *мл* эфира и р-ра 0,625 *г* хлоргидрата **X** в 7 *мл* 1 н. NaOH получают этиловый эфир **XIV**, выход 0,3 *г*, т. пл. 100° (из петр. эф.). Из *п*-аминофенола и **XIX** в CH_3COOH синтезируют **XV**, т. пл. 140° (из ацетона); триацетат, т. пл. 78° (из водн. сп.); трибензоат, т. пл. 84° (из сп.). Из 10 *г* **XV** и 10 *мл* $POCl_3$ получают **XVI**, хлоргидрат, т. пл. 168°; пикрат, т. пл. 146° (из бзл.); бензоат, т. пл. 84—86° (из петр. эф.). Из 4-аминофенилацетата и **XIX** в 2 н. CH_3COOH получают ацетат **XV** (**XVa**), т. пл. 82,5° (из бзл.+ петр. эф.); 45 мин. нагреванием 10 *г* **XVa** с 10 *мл* $POCl_3$ в 30 *мл* C_6H_6 получают ацетат **XVI**, выход 2 *г*. Приведены данные биологич. активности полученных соединений как ингибиторов роста карциномы крыс. Т. К.

58009. Арил-2-галогеноалкиламины. Часть XV. Ароматические соединения с катионовыми и основными заместителями. Бергель, Эверетт, Робертс, Росс (Aryl-2-halogenoalkylamines. Part XV. Some cationic and basically substituted aryl compounds. Bergel F., Everett J. L., Roberts J. J., Ross W. C. J.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3835—3839 (англ.)

Продолжены исследования соединений, обладающих противоопухолевой активностью. Синтезированы N-*п*-ди-(2-хлорэтил)-аминоариламины (**I**), где ариламин диметиланилин (**Ia**), бензиламин (**Iб**), бензилметиламин (**Iв**); фенетиламин (**Iг**); фенетилметиламин (**Iд**) и фенетилдиметиламин (**Iе**), а также *п*-$(ClCH_2CH_2)_2NC_6H_4$-$OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**II**); **Ia**, **в** и **е** превращены в подметилаты (ИМ) (**IIIa**, **б** и **в**); **кроме того, из 2-*п*-ацетил** (**IVa**), 2-*п*-ди-(2-оксиэтил)-(**IVб**) и 2-*п*-ди-(2-хлорэтил)-(**IVв**)-аминофеноксиэтилбромидов получены бромметилаты N-2-*п*-ацетил-(**Va**), N-2-*п*-ди-(2-оксиэтил)-(**Vб**) и N-2-*п*-ди-(2-хлорэтил)-(**Vв**) -аминофеноксиэтил-N, N-диметиламина. **Ia** получен восстановительным метилированием *п*-ди-(2-хлорэтил)-аминоанилина (**VI**) CH_2O над PtO_2, **Iб** — каталитич. восстановлением оксима *п*-ди-(2-хлорэтил)-аминобензальдегида (**VII**); **Iв**— гидрированием шиффова основания, полученного из **VII** и NH_2CH_3. **Iг** синтезирован нитрованием N-фенетилсукцинимида (**VIII**), каталитич. восстановлением нитросоединения (**VIIIa**) в N-*п*-аминофенетилсукцинимид (**VIIIб**), превращенный обычным способом через N-*п*-ди-(2-оксиэтил)-(**IXa**) в N-*п*-ди-(2-хлорэтил)-(**IXб**)-аминофенетилсукцинимид, гидролизованный конц. HCl в **Iг**, дихлоргидрат (ди-ХГ) моногидрата, т. пл. 163° (из CH_3OH-этилацетата); а также конденсацией 14 *г* фталевого ангидрида с 16 *г* 2-*п*-нитрофенетиламина (**X**) в 30 *мл* C_6H_6 в N-*п*-нитрофенетилфталимид, выход 14 *г*, т. пл. 205—206° (из $C_5H_{11}OH$), восстановленный над $Pd/CaCO_3$ в CH_3OH в N-*п*-аминопроизводное, выход 9 *г*, т. пл. 162° (из бзл.); последнее превращено через ди-(2-оксиэтил)-аминосоединение, т. пл. 140° (из бзл.) в ди-(2-хлорэтил)-аминофенетилфталимид, т. пл. 107—109° (из пентана); гидролизованный в **Iг** кипячением 3 часа с конц. HCl **Iд** синтезирован нагреванием (5 час., 100°) 5,8 *г* N-бензилиден-*п*-нитрофенетиламина (из **X** и C_6H_5CHO), т. пл. 77° (из петр. эф.) с 2,8 *г* CH_3J; полученный иодгидрат, выход 5,2 *г*, т. пл. 145°, превращен в основание, ацетилированное $(CH_3CO)_2O$ в N-ацетил-N-нитрофенетилметиламин, т. пл. 101° (из циклогексана), восстановленный над Pd/$CaCO_3$ в CH_3OH до N-ацетил-N-аминосоединения; ХГ, т. пл. 184° (из CH_3OH-эф.), превращенное в N-ацетильное производное **Iд**, т. пл. 111° (из петр. эф.). Последнее гидролизовано кипячением 3 часа с конц. HCl в **Iд**, т. пл. 196° (из сп.-эф.). Для получения **Iе** действием HCOOH и CH_2O **X** метилирован в N,N-диметильное производное (**Xa**), восстановленное над Pd/$CaCO_3$ в CH_3OH до *п*-$NH_2C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_2$, пикрат, т. пл. 150° (из бзл.-сп.), превращенный в ди-(2-оксиэтил)-аминопроизводное, из которого **Iе** получен кипячением 1 час с $SOCl_2$ в C_6H_6. **II**, ди-ХГ, т. пл. 162—163° (из CH_3OH-эф.); дипикрат (ди-П), т. пл. 119—121° (из бзл.) синтезирован кипячением 17 час. 5 *г* **IVб** с 5 *мл* $NH(C_2H_5)_2$ в 50 *мл* C_6H_6 и последующим нагреванием полученного $(HOCH_2CH_2)_2NC_6H_4O(CH_2)_2$-$N(C_2H_5)_2$, ди-П, т. пл. 159—160° (из бзл.-CH_3OH), с $POCl_3$ в C_6H_6. 1,7 *г* ХГ **VI**, 5 *мл* 36%-ного CH_2O, 40 *мл* спирта и 0,05 *г* PtO_2 встряхивают 12 час. в атмосфере H_2 и получают ди-ХГ **Ia**, т. пл. 186—188° (из сп.-эф.). 1,9 *г* **VII**, т. пл. 104—106° (из бзл.-петр. эф.) в 50 *мл* CH_3OH восстанавливают над Pt и выделяют ХГ **Iб**, т. пл. 218—221° (из CH_3OH-эф.). Смесь 1,2 *мл* 33%-ного спирт. NH_2CH_3 и 2,5 *г* **VII** в 30 *мл* спирта встряхивают 4 часа при 20°, 1,8 *г* продукта (пикрат, т. пл. 164° (из сп.) гидрируют в 50 *мл* спирта над скелетным Ni и получают ХГ **Iв**, выход 0,7 *г*, т. пл. 165—170° (разл., из сп.-

эф.). Смесь 100 *мл* конц. HNO_3 и 20 *г* **VIII** размешивают 5 час. при 20°, полученный **VIIIа**, т. пл. 125—126° (из бзл.) восстанавливают над $Pd/CaCO_3$ в спирте + этилацетат и выделяют **VIIIб**, т. пл. 198° (из этилацетата). 2 *г* **VIIIб** в 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH и 5 *мл* окиси этилена размешивают 18 час. при 20° и получают **IXа**, выход 0,7 *г*, т. пл. 161—162° (из бзл.), который р-цией с $POCl_3$ превращают в **IXб**, т. пл. 77° (из бзл.-петр. эф.). 8 *г* **X**, 12 *г* 90%-ной HCOOH и 12 *мл* 35%-ного CH_2O нагревают при 40°, оставляют на 24 часа при 20°, приливают 60 *мл* конц. HCl, отгоняют с паром HCOOH и CH_2O, добавляют избыток NaOH и перегоняют с паром Xа; пикрат, т. пл. 162° (из пентана). 0,2 *г* **IVа** и 2 *мл* $N(CH_3)_3$ в 15 *мл* CH_3OH нагревают 1 час при 100°, охлаждают до — 10° и отделяют **Vа**, т. пл. 235° (из CH_3OH-эф.). Р-р 0,5 *г* **IVб** и 3 *мл* $N(CH_3)_3$ в 6 *мл* CH_3OH оставляют на 48 час. при 20°, добавляют эфир и получают **Vб**, т. пл. 112—113° (из CH_3OH-эф.). 5 *г* **IVб** и 5 *мл* $POCl_3$ в 20 *мл* C_6H_6 нагревают 2 часа, выливают на лед, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **IVв**, выход 2,6 *г*, т. пл. 79—80° (из петр. эф.). 0,34 *г* **IVв** и р-р 0,2 *г* NaJ в 5 *мл* ацетона нагревают 2 часа и получают соответствующий иодид (**IVг**), т. пл. 75° (из петр. эф.). Из **IVв** получают **Vв**, т. пл. 114—116° (из CH_3OH). Из **IVг** — соответствующий ИМ, т. пл. 139° (из CH_3OH-эф.). 7 *г* **Iа**, 12 *мл* CH_3J и 6 *г* Na_2CO_3 и 60 *мл* спирта нагревают 2 часа при 100° и получают **IIIа**, т. пл. 145—146° (из сп.); аналогично из **Iв** получают **IIIб**, т. пл. 164—167° (из CH_3OH) и из **Iе** — **IIIв**, т. пл. 148—149° (из воды). Д. В.

58010. Гликольацетали 3-ацилацетаминобензальдегида. К о р н е р, М а р т и н (3-acylacetamidobenzaldehyde ethylene glycol acetals. C o r n e r J. O., M a r t i n E. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3593—3594 (англ.)

В поисках новых цветообразующих компонентов, дающих при цветном проявлении желтые азометиновые красители (АК), синтезирован ряд поливинилацеталей (**I**) замещ 3-ацилацетаминобензальдегидов (**II**). Конденсацией β-кетоэфиров (**III**) с гликольацеталями замещ. *м*-аминобензальдегидов (**IV**) получены гликольацетали 3-ацилацетаминобензальдегидов (**V**), превращенные в **I** переацетализацией или предварительным гидролизом в **II** с последующей ацетализацией. Для придания **I** растворимости в р-цию ацетализации вводят *o*-$NaO_3SC_6H_4CHO$ (**VI**). **V**, (R = OC_2H_5) получены конденсацией **IV** с $C_2H_5OOCCH_2COCl$ (**VII**). Кипятят смесь 2,75 моля **III**, 2 *мл* 50%-ного р-ра KOH и 1 *л* C_6H_5Cl, отгоняя воду, быстро добавляют к р-ру 2,5 моля **IV**, отгоняют спирт через колонку, охлаждают и экстрагируют 3%-ным р-ром KOH, добавляя 100 *мл* $CHCl_3$. Водн. слой промывают эфиром, разбавляют равным объемом спирта и осаждают **V**, барботируя CO_2 через р-р. Если продукт выделяется в виде масла, его растворяют в ацетоне с небольшим кол-вом разб. HCl и получают **II**. К охлажд. до 0° смеси 0,2 моля **IV**, 65 *мл* ацетона, 65 *мл* воды и 0,2 моля K_2CO_3 прибавляют по каплям 0,2 моля **VII** в 25 *мл* ацетона, разбавляют 150 *мл* воды и получают **V** (R = C_2H_5O). Получены следующие **V** (приведены R, X, т. пл. в °C (из сп.), $\lambda_{макс}$АК в $m\mu$): C_6H_5, H, 91—92, 443; 2-$CH_3OC_6H_4$, H, 116—118, 422; 4-$CH_3OC_6H_4$, H,—, 443; 2-$C_6H_5OC_6H_4$, H, 101—103, 430; 4-$C_6H_5OC_6H_4$, H, масло,—; 2-Cl C_6H_4, H, масло,—; 4-ClC_6H_4, H, 142—144, 441; 2,4-Cl_2 C_6H_3, H, масло,—; 4-$C_2H_5OCOC_6H_4$, H, 141,5—142, 440; 4-$HOOCC_6H_4$, H, 184—185,—; C_6H_5, CH_3, 155,5—156, 440; C_6H_5, CH_3O, 97—98, 442; CH_3, H, 86—86,5, 441; CH_3, CH_3, 86—89,—; CH_3, CH_3O, 101—101,5,—; C_2H_5O, H, масло,—; C_2H_5O, CH_3, 99—99,5, 440; C_2H_5O, CH_3O, 79,5—80,5, 440, и следующие **II** (указаны R, H, т. пл. в °C (из ацетона + вода)): C_6H_5, H, 101—102,5; 2-ClC_6H_4, H, 99—101; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, H, 146—147; 4-$C_2H_5OCOC_6H_4$, H, 152,5—153; C_6H_5, CH_3, 151,5—152; CH_3, H, 96,5—97,5; C_2H_5O, CH_3O, 119,5—120,5. Нагревают при 75—80° в течение 1 часа смесь 0,034 моля **V**, 0,009 моля **VI**, 50 *мл* воды, 250 *мл* спирта, 3 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и 0,57 моля поливинилового спирта, охлаждают, разбавляют 300 *мл* ацетона и получают **I**, который суспендируют в CH_3OH, нейтрализуют $(C_2H_5)_3N$, фильтруют и снова суспендируют в CH_3OH и в ацетоне. Выход **I** ~ 55 *г*. В качестве цветного проявляющего в-ва применяют *п*-аминодиэтиланилин. Р. Ж.

CHR'—C_6H_3(—X)(—$NHCOCH_2CRO$)
II R'=O; V R'=<O—O>

58011. Синтез α-алкил-β-фенил-β, N-алкиламинопропионовых кислот и некоторых их производных. Р о д и о н о в В. М., П р е о б р а ж е н с к а я К. П., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 11, 1971—1980

В связи с методом синтеза β-аминокислот по Родионову для подтверждения механизма р-ции получены $C_6H_5CH(NHCH_3)CHRCOOH$ (**I**) (здесь и далее **а** R = C_2H_5, **б** R = C_4H_9, **в** R = $C_6H_5CH_2$) конденсацией $RCH(COOH)_2$ (**II**) с $C_6H_5CH{=}NCH_3$ (**III**). Наряду с **I**, в результате отщепления CO_2 и CH_3NH_2, образуются небольшие кол-ва $C_6H_5CH{=}CRCOOH$ (**IV**). **I** содержат 2 асимметрич. атома C и выделены в виде двух диастереоизомеров. Р-цией **I** с $ClCOOC_2H_5$ (**V**) получены $C_6H_5CH(N(CH_3)(COOC_2H_5)CHRCOOH$ (**VI**). Взаимодействием **I** с KCNO синтезированы $C_6H_5CH(CHRCOOH)N(CH_3)CONH_2$ (**VII**), которые при нагревании с HCl (к-той) отщепляют воду и циклизуются в замещ. дигидроурацилы $C_6H_5\overline{CHCHRCONHCON}CH_3$ (**VIII**). Строение **VIII** подтверждено на примере **VIII** (R = H) встречным синтезом. Нагревают 0,059 моля **III**, 0,057 моля **IIа** и 40 *мл* C_6H_6 (2 часа 55—60°; 2 часа 60—70°; 6 час., 80—85°) и отделяют **Iа**, выход 45%, т. пл. 205—206° (из сп.); из спирт. маточного р-ра добавлением эфира выделено 1,11 *г* изомера **Iа**, с т. пл. 170°; из эфирного р-ра получено 3,1 *г* **IVа**, т. пл. 104°. Аналогично получены 2 изомера **Iб** с т. пл. 183—184 и 205° (из сп.), общий выход 62,8%, и 2,7 *г* **IVб**. Из **III** и **IIв** получен **Iв** с т. пл. 218—219° (из CH_3OH) и 188—189° (из сп.), а также **IVв**, выход 20,8%. **Iв** синтезирован также нагреванием смеси C_6H_5CHO, **IIв**, $CH_3NH_2 \cdot HCl$, CH_3COOK и лед. CH_3COOH, выход 56,4%. Нагреванием (3 часа 60—70°, 8 час. 80—85°) эквимолярных кол-в $C_6H_5CH_2NH_2$, C_6H_5CHO и $CH_2(COOH)_2$ в C_6H_6 получен $C_6H_5CH(NHCH_2C_6H_5)CH_2COOH$, выход 54%, т. пл. 183—184° (из CH_3OH): побочно образуется **IV** (R = H). При меньшей продолжительности р-ции образуется $C_6H_5CH(NHCH_2C_6H_5)CH(COOH)_2$, выход 61%, т. пл. 138—140° (из абс. сп.). К р-ру 0,006 моля **I** (R = H) в 10 *мл* 10%-ного NaOH прибавляются за 20 мин. при 0° 0,065 *мл* **V**, через 1 час подкисляют HCl (1 : 1) на конго и отделяют **VI** (R = H), выход 64,3%, т. пл. 77—78° (из эф.- петр. эф.). Аналогично получены следующие **VI** (указаны выход в %, т. пл. в °C): **VIа**, 80, 117—118°; **VIв**, 87, 139,5—141. Нагревают 2,5 часа 1,37 *г* **I** (R = H), 0,7 *г* KCNO и 7,5 *мл* воды, после охлаждения и подкисления отделяют **VII** (R = H), выход 66,5%, т. пл. 165—167° (из сп.). Аналогично получены **VIIа**, выход 93%, т. пл. 208° (из сп.). **VIIб**, выход 0,23 *г* (из 1 *г* **Iб**), т. пл. 213—214° (из сп.); **VIIв** получить таким способом не удалось. 0,5 *г* **VII** (R = H) и 10 *мл* 12%-ной HCl нагревают 2 часа, по охлаждении отделяют 0,38 *г* **VIII** (R = H), т. пл. 164—165° (из сп.). Аналогично получены **VIIIа**, выход 90%, т. пл. 137—138° (из сп.), и **VIIIб**, выход 83%, т. пл. 197,5—199° (из сп.-эф.) А. В.

58012. Изыскание химиотерапевтических амидинов. Часть XII. N,N'-ди-(амидинофенил)-амидины. К р а н д у э л л (The search for chemotherapeutic amidines Part XII. NN'-di(amidinophenyl)amidines. C r u n d-

w e l l E.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 368—371 (англ.)

С целью изыскания в-в, обладающих трипаноцидной активностью, синтезированы $NH_2C(=NH)C_6H_4NHC(R)=NC_6H_4C(=NH)NH_2$ (I) из динитрилов n-$NCC_6H_4NHC(R)=NC_6H_4CN$-n (II). Из n-аминобензонитрила (III) и бензотрихлорида (IV) синтезирован II (R = C_6H_5) (V), а исходя из n-ацетамидобензонитрила (VI) или n-пропионамидобензонитрила (VII) и III — соответственно II (R = CH_3) (VIII) и II (R = C_2H_5) (IX). Превратить II (R = H) (X), синтезированный из III и ортомуравьиного эфира (XI), в I (R = H) (XII) не удалось. XII, вероятно, образуется при конденсации n-аминобензамидина (XIII) с XI. Из VI и 4-амино-3-бромбензонитрила (XIV) синтезирован N-n-цианфенил-N'-2-бром-4-цианфенилацетамидин (XV), превращенный затем в N-n-амидинофенил-N'-4-амидино-2-бромфенилацетамидин (XVI). Конденсацией дихлоргидрата XIII с бисдиэтилацеталем малонового альдегида (XVII) или с Na-солью глутаконового диальдегида (XVIII) получены соответственно I (CR=CH=CHCH) (XIX) и I [CR=(CH=CH)$_2$CH] (XX). Испытания показали наибольшую трипаноцидную активность у I (R = CH_3) (XXI). Смесь 0,02 моля III, 0,01 моля IV, 10 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 0,1 *мл* $SnCl_4$ нагревали 30 мин. при 160—170°; осадок растворен в пиридине и р-р вылит в воду; получен V, выход 69%, т. пл. 201—202° (из сп.). При нагревании (30 мин., 100°) 0,02 моля III и 0,01 моля XI образовался X, выход 70%, т. пл. 216—217° (из сп.). К р-ру 0,01 моля PCl_5 в 20 *мл* C_6H_6 прибавлено 0,01 моля VI, смесь нагрета до кипения, профильтрована и р-ритель удален в вакууме; остаток в C_6H_6 обработан 0,01 моля III (3 часа, кипячение), продукт растворен в пиридине и осажден водой; выделен VIII, выход 65%, т. пл. 218° (из бзл. или диоксана). Аналогично из VII, PCl_5 и III получен IX, выход 64%, т. пл. 178—179° (из сп.), а из VI, XIV и PCl_5 — XV, выход 50%, т. пл. 184° (из сп.). Р-р II в смеси $CHCl_3$ и спирта (5—10 : 1) насыщают HCl-газом; осадок иминоэфира отфильтровывают или удаляют р-ритель в вакууме; в-во обрабатывают конц. спирт. р-ром NH_3 (1 час, 20° и 6 час., 55°), отгоняют р-ритель, действием Na_2CO_3 выделяют I и превращают его спирт. р-ром HCl в хлоргидрат, выходы 30—70%. Так получены: трихлоргидрат (ТГ) XXI, т. разл. >300°; ТГ I (R = C_2H_5), т. разл. ~ 265°; ТГ I (R = C_6H_5), т. пл. > 300°; дихлоргидрат (ДГ) XVI, т. разл. 295—296°. При кипячении (90 мин.) смеси 20 *г* хлоргидрата XIII, 750 *мл* C_4H_9OH и 9 *мл* XI образовался ДГ XII, т. пл. 265°, который при перекристаллизации из воды дал хлоргидрат n-формамидобензамидина, т. пл. 292°. К р-ру 0,2 моля ДГ XIII в 400 *мл* 0,5 н. HCl при 100° прибавлено 0,1 моля XVII; через 3 часа выделены ТГ XIX, выход 62%, т. пл. ~ 265° (разл., из разб. HCl). При смешении водн. р-ров 0,1 моля ДГ XIII и 0,05 моля XVIII с последующим прибавлением 25 *мл* 2 н. HCl образовался XX, выход 56%, т. разл. ~ 240°. Для получения XIV к р-ру 0,05 моля III в 50 *мл* $CHCl_3$ и 4 *мл* пиридина за 1 час прибавлено 0,05 моля Br_2 в 50 *мл* $CHCl_3$; выход XIV 54%, т. пл. 109—111° (из воды). Часть XI см., J. Chem. Soc., 1951, 2588. А. Б.

58013. n-Фенилазофенилсемикарбазоны триоз и биологически родственных соединений. Ц з а о, В а н-Д а й к (*p*-Phenylazophenylsemicarbazones of trioses and biologically related compounds. T s a o M a k e p e a c e U., V a n D y k e E l i z a b e t h), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6693—6695 (англ.)

Природные карбонильные соединения (КС), в частности, триозы могут быть выделены и идентифицированы в виде их n-фенилазофенилсемикарбазонов (ФС). К р-ру 1 *мл* безводн. NH_2NH_2 в 100 *мл* толуола прибавлен р-р 4,75 *г* неочищ. n-фенилазофенилизоцианата в 50 *мл* толуола; через 10 мин. отделено 5,3 *г* n-фенилазофенилсемикарбазида (I), т. пл. 250° (разл.; из сп.). Из I и КС в спирте или водн. спирте при 20° образовались ФС, очищ. кристаллизацией из спирта или лед. CH_3COOH (перечислены исходное КС, т. пл. ФС в °С (разл.)): CH_3CHO, 231; ацетон, 236; пировиноградная к-та (II), 246; α-кетоглутаровая к-та, 233; глицериновый альдегид (III), 220; диоксиацетон (IV), 220; CH_3COCHO (V), 281 (биссемикарбазон). Из щавелевоуксусной к-ты получен, вероятно, тот же ФС, что и из II. ФС смеси III, IV и V разделена хроматографией на бумаге действием CH_3OH-воды (2 : 1). Все т-ры плавления исправлены. А. Б.

58014. Исследование ароматических сульфохлоридов. I. Модифицированный способ получения толуолсульфохлоридов. Ш и в ж а н и, Ш а х (Studies in aromatic sulfonyl chlorides. I. A modified method for the preparation of toluenesulfonyl chlorides. S h i v j a i a n i B. H., S h a h R. C.), J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1954, **17**, 127—130 (англ.)

С целью снижения расхода $ClSO_3H$ при получении *o*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ из солей *o*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (I) в произ-ве сахарина и хлорамина Т изучено применение Na, K, NH_4, Mg, Ca и Ba-солей I. Лучший выход в 80% достигается при применении 2,5 моля $ClSO_3H$ на 1 моль Na-соли I; при получении n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ лучшие результаты получены в случае K-соли.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 6861. W. M. Potts.

58015. Исследование ароматических сульфохлоридов. II. Улучшенный способ получения n-толуолсульфохлорида. К у л к а р н и, Ш а х (Studies in aromatic sulfonyl chlorides II. Improved method for the preparation of *p*-toluenesulfonylchloride. K u l k a r n i A. B., S h a h R. C.), J. Indian. Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1954, **17**, 131—134 (англ.)

Изучено получение n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (I) действием $ClSO_3H$ на n-$CH_3C_6H_4SO_3K$ (II) в различных условиях. Максим. выход в 79,1% достигнут при проведении р-ции 2 часа при 60° при соотношении 1,5 моля $ClSO_3H$ на 1 моль II, что позволяет снизить расход $ClSO_3H$ на 40%. При этом ~ 17% $ClSO_3H$ остается непрореагировавшим. Прибавление р-рителей для уменьшения вязкости смеси облегчает перемешивание и поэтому снижает кол-во непрореагировавшей $ClSO_3H$. Прибавление 10 *мл* толуола на 15,5 *г* I увеличивает выход на 25%. Дальнейшее прибавление толуола ведет к уменьшению выхода. CCl_4 как р-ритель не благоприятствует повышению выхода.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 6861. W. M. Potts.

58016. Исследование ароматических сульфохлоридов. Часть III. Действие хлорсульфоновой кислоты на толуол и толуолсульфохлориды. К у л к а р н и, Ш а х (Studies in aromatic sulphonyl chlorides. Part III. Action of chlorosulphonic acid on toluene and toluenesulphonyl chlorides. K u l k a r n i A. B., S h a h R. C.) J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 1, 22—30 (англ.)

При прибавлении 1 моля толуола (I) к 2 молям $ClSO_3H$ (II), и наоборот, максим. выход (~55%) смеси n-(III) и *o*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (IV) наблюдается при ~ 50°. Лучшие результаты получены при прибавлении 3 молей II к 1 молю I при 28—33°, выход смеси III—IV 85,47%, III: IV = 83 : 17. Прибавление I к II и повышение т-ры р-ции ведет к увеличению содержания IV в смеси (до ~ 45—50%). Для проверки предположения о частичном образовании при р-ции дисульфохлоридов и сульфокислот изучено взаимодействие III с II. При 60—80° и 1 моля на 2—4 моля II получен жидкий продукт, состоящий главным образом из IV вследствие миграции SO_2Cl-группы, при 95—120° образуется IV и толуол-2,4-дисульфохлорид (V), идентифицированный в виде диамида, часть III превращается в n-$CH_3C_6H_4SO_3H$. При действии II на IV образование V проте-

кает еще легче уже при 60°, кроме того при т-ре > 80° при большом избытке **II** получается толуол-2,4,6-трисульфохлорид, выделенный в виде амида. Я. К.

58017. Новые реакции сульфаниламида и новые N^1-замещенные сульфаниламиды. Сообщение I. N^1-ацилирование эфирами карбоновых кислот. Бретшнейдер, Клётцер (Neue Reaktionen am Sulfanilamid und neue N_1-substituierte Sulfanilamide. I-Mitteilung: N_1-Acylierungen mit Carbonsäureestern. Bretschneider H., Klötzer W.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 47—59 (нем.)

При действии эфиров карбоновых к-т на *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHR$ (**I**) (R=Na) образуются N^1-ацилсульфаниламиды. $C_6H_5COOC_2H_5$ не вступает в эту р-цию, введение в ядро нитрогруппы, а также применение $ArCOOC_6H_5$ облегчает ацилирование. Рассмотрен возможный механизм р-ции. **I** (R = 3,5-$(C_4H_9O)_2C_6H_3CO$) (**II**) обладает высокой антибактериальной активностью. К р-ру CH_3ONa (из 0,2 моля Na) прибавлено 0,1 моля **I** (R = H) и 40 *мл* метилацетата и смесь кипятили 22 часа; после отгонки р-рителя, добавления 50 *мл* воды, нагревания (30 мин., 90—95°) и фильтрования р-р подкислен до pH 8 (выделено 24% **I** (R = H), затем до кислой р-ции на конго (выделено 2,3% N^1, N^4-диацетилсульфаниламида) и фильтрат нейтрализован Na_2CO_3 до pH 4; получено 60% **I** (R = CH_3CO). Аналогично, из 1 моля Na в 500 *мл* CH_3OH, 0,5 моля **I** (R = H) и 0,6 моля этилового эфира ацетуровой к-ты (**III**) получено 67% **I** (R = $CH_3CONHCH_2CO$) (**IV**) в виде Na-соли, из которой выделен **IV**, т. пл. 194—195° (разл.; из воды). При нагревании смеси 0,01 моля N^4-ацетилсульфаниламиднатрия с 1,45 *г* **III** (5 час., 180—160°) после обычной обработки выделен N^4-ацетил-N^1-ацетурилсульфаниламид, выход 25%, т. пл. 251—253° (разл. из сп.), из которого при кипячении (1 час) с 10%-ным NaOH образуются N^4-ацетилсульфаниламид и **I** (R = =H). Из 0,01 моля **I** (R=H), 0,02 моля Na в 20 *мл* CH_3OH и 0,015 моля $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ (70 час., 70°) получено 12% **I** (R=$C_6H_5CH_2CO$). Аналогично, из 2 *г* **I** (R=H), 5 *г* *n*-$NO_2C_6H_4COOC_2H_5$ и 0,25 *г* Na в 40 *мл* CH_3OH (21 час, кипячение) получено 0,7 *г* **I** (R = *n*-$NO_2C_6H_4CO$). При нагревании 0,01 моля **I** (R=Na) и 0,012 моля $C_6H_5COOC_6H_5$ (3 часа, 160°) отгоняется C_6H_5OH, из остатка выделено 92% **I** (R = C_6H_5CO). Аналогично при применении 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3COOC_6H_5$ получено 83% **I** (R = 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3CO$), при применении фенилацетата — 72% **I** (R = CH_3CO), а при применении 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3COOC_6H_5$ (т. пл. 65°) — 75% **I** (R = 3,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CO$), т. пл. 211° (из водн. сп.). Из 3,5-диоксибензойной к-ты через 3,5-$(C_4H_9O)_2C_6H_3COOC_4H_9$ (т. кип. 210—215°/0,7 *мм*) (**V** — к-та), свободную **V** (т. пл. ~ 40°) и ее хлорангидрид получен фениловый эфир **V** (**VI**), т. кип. 205°/0,01 *мм*. Так же, из 4-оксибензойной к-ты получен *n*-$C_4H_9OC_6H_4COOC_6H_5$ (**VII**), т. пл. 90—92° (из CH_3OH). Из 1,7 *г* **VI** и 1,1 *г* **I** (R = Na) (4 часа, 170—175°) получен **II**, выход 43%, т. пл. 156—159° (из водн. CH_3OH), а из **VII** и **I** (R = Na) — **I** (R = *n*-$C_4H_9OC_6H_4CO$), выход 63%, т. пл. 168° (из водн. CH_3OH). А. Б.

58018. Стереоизомерные сульфамиды. N'-(*n*-*втор*-бутоксибензоил)-сульфаниламиды, рацемические, право- и левовращающие. Самдаль, Хофф (Sulfonamides stéréoisomériques. N_1-(*p-sec*-butoxybenzoyl)-sulfanilamides, racémique, dextrogyre et lévogyre. Samdahl Bjarne, Hoff Erik), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1903—1905 (франц.)

Действием $C_2H_5CH(CH_3)Br$ на *n*-$HOC_6H_4COOC_2H_5$ в присутствии C_2H_5ONa и NaJ получена рацемич. *n*-$C_2H_5CH(CH_3)OC_6H_4COOH$ (**I**). Многократной кристаллизацией бруциновой соли выделены (+)-**I** и из маточного р-ра (—)-**I**. Из (+)-, (—)- и рацемич. **I** получены хлорангидриды, которые при р-ции с N^4-ацетилсульфаниламидом в пиридине образуют *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCOC_6H_4OCH(CH_3)C_2H_5$-*n* и после омыления спирт. HCl — *n*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCOC_6H_4OCH(CH_3)C_2H_5$-*n* (**II**). Приводятся исправленн. т. пл. в °C и $[\alpha]^{20}D$ в сп. (в скобках *c*) полученных **II**: рацемич. **II**, 138—139, 0; (+)-**II**, 132—133, + 20,3° (3,688); (—)-**II**, 132—133, —20,1° (3,5085). **II** обладают значительным антибактериальным действием в особенности против *Diplococcus pneumoniae*. Я. К.

58019. 4-метил-4-(3,5-диметилфенил)-2-метилпентен-1. Промежуточный продукт при синтезе 1,1,3,3,4,6-гексаметилиндана Тесье, Сметс (4-methyl-4-(3,5-dimethylphenyl)-2-methylpentene-1. An intermediate compound in the synthesis of 1,1,3,3,4,6-hexamethylindan. Teyssié Philippe, Smets Georges), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6695—6696 (англ.)

При р-ции между метиловым эфиром 3,5-диметилфенилизовалериановой к-ты (**I**) и CH_3MgJ с последующей дегидратацией образующегося карбинола в описанных условиях (Smith L. I, Spillane J. L., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 202) получен вместо 1,1,3,3,4,6-гексаметилиндана (**II**) 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)=CH_2$ (**III**), $n^{28,5}D$ 1,5056. Из **III** и $AlCl_3$ (48 час., 20°) после обычной обработки выделен **II**, выход 81%, т. кип. 125—127°/20 *мм*, $n^{28,5}D$ 1,5101. В ИК-спектре **I** и **III** полосы при 11,80—11,85 и 14,20 μ характеристич. для 1,3,5-замещ. ароматич. ядра. Эти полосы отсутствуют в спектре **II**, содержащем полосу при 11,73 μ, характеристич. для 1,2,3,5-замещ. цикла. ИК-спектр **III** подтверждает наличие группировки $RR'C=CH_2$. Я. К.

58020. Получение некоторых циклических фталидов и их превращение в производные индандиона-1,3. (I). Нафтальфталид и некоторые его производные Грнчиар, Краснец, Фурдик (Príprava niektorych cyklickych ftalidoy a ich premyk na deriváty indandiónu-(1,3)(I). Naftalftalid a niektoré jeho deriváty. Hrnčiar P., Krasnec L., Furdík M.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 1, 12—18 (словац.; рез. русс., нем.)

Синтезирован α-нафтальфталид (**I**) и его производные, из которых получены 2-(α-нафтил)-(**II**) и 2-(5'-бромнафтил-1')-индандион-1,3 (**III**). Смесь 0,16 моля α-нафтилуксусной к-ты, 0,148 моля фталевого ангидрида и 0,7 *г* CH_3COOK перемешивают 2,5 часа при 245—255°, выливают в 500 *мл* спирта, выход **I** 73—76%, т. пл. 181—181,5° (из толуола). К 0,037 моля **I** в 250 *мл* $CHCl_3$ добавляют за 10 мин. 12 *г* Br_2 в 70 *мл* $CHCl_3$, через 2—3 часа отфильтровывают дибромид α-(5'-бромнафталь)-фталида, выход 91,5%, т. пл. 180°. Действием 5,95 *г* Br_2 в 50 *мл* $CHCl_3$ на 0,037 моля **I** в 200 *мл* $CHCl_3$ при 0° получен α-(5'-бромнафталь)-фталид (**IV**), выход 90%, т. пл. 226° (из хлф.). Гидролизом 0,037 моля **I** (нагревание 1,5—2 часа с 200 *мл* сп., 200 *мл* воды и 4 *г* NaOH) получают *o*-$HOOCC_6H_4COCH_2$-α-$C_{10}H_7$, выход 60%, т. пл. 194° (из бзл.). К 0,037 моля **I** в 350 *мл* абс. CH_3OH добавляют 1,2 *г* Na, нагревают 2 часа, фильтруют, после охлаждения нейтрализуют CH_3COOH (1 : 1), получают **II**, выход 90—92%, т. пл. 205° (из сп.). Аналогично из 5 *г* **IV** в 250 *мл* CH_3OH и 0,5 *г* Na (нагревание 1,5 часа) синтезирован **III**, выход 90%, т. пл. 209° (из сп.). **II** обладает антикоагулирующим действием. Т. А.

58021. Возможность превращений 2-фенилиндандиона-1,3. Клоза (Über die Umwandlungsmöglichkeiten des 2-Phenylindandion-(1,3). Klosa Josef), Arch. Pharmazie, 1954, **287/59**, № 6, 323—326 (нем.)

В связи с противоречивыми данными о побочном действии 2-фенилиндандиона-1,3 (**I**) в качестве средства против тромбоза, изучена возможность изменения **I** в процессе получения и хранения. При прибавлении минер. к-т к щел. р-ру **I** сначала выделяется кроваво-

красная енольная форма I, которая через 20 мин. превращается в бесцветный I. При стоянии I в р-ре щелочи в водн. CH_3OH превращается в дифенил-*бис*-дикетогидриндеп (II), т. пл. 205° (из сп.). II образуется и при получении I в особенности на свету при доступе воздуха. При прибавлении водн. р-ра $NaNO_2$ к р-ру I в лед. CH_3COOH при 50° выпадает II. Выпускаемый под названием «тромазал», I содержит стабилизаторы и свободен от примесей. Я. К.

58022. Данные исследования метанетола. IV. Занден, Врис (Contribution to the knowledge of metanethole. IV. Zanden J. M., v. d., Vries G. de), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 1, 52—58 (англ.)

При каталитич. восстановлении 1-(*п*-метоксифенил)-2-метил-3-этил-6-метоксииндена-1 (I) и 1-(*п*-метоксифенил)-2-метил-3-этил-6-метоксииндена-2 (II) получается 1-(*п*-метоксифенил)-2-метил-3-этил-6-метоксииндан (III), т. пл. 99°, тогда как при восстановлении I с помощью Na в спирте получается в-во того же состава, но с т. пл. 135° — метанетол (IV). При восстановлении бромированного I (V) также получается IV. На основании этих данных предположено, что в III атомы H в положениях 1, 2 и 3 расположены по одну сторону инданового кольца, тогда как в IV атомы H в положениях 1 и 3 расположены над плоскостью инданового кольца, а в положении 2 — под (см. сообщение III, Recueil trav. chim., 1952, 71, 733). Измерение УФ-спектров поглощения (СП) I, II, V, 1-фенил-2-метил-3-этилиндена-1 (VI) и 1-фенил-2-метил-3-этилиндена-2 (VII) и сравнение их со СП стирола (VIII) и 1,1-дифенилэтилена (IX) показало сходство СП II, V, VII и VIII, тогда как СП I похож на СП VI и IX, откуда следует вывод, что V является 1-фенил-2-метил-3-этил-3-бром-4′,6-диметоксиинденом-2. Для подтверждения строения V он получен восстановлением II с помощью Na в спирте. При окислении IV получается 1-(*п*-метоксифенил)-2-метил-6-метоксиинден-1-он-3, т. пл. 132°, и 4,5′-диметокси-2′-пропионилбензофенон, т. пл. 115—116°, строение которого доказывается ИК-спектром, а также получением из него при р-ции с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте через 1 месяц 3-этил-8-фенил-6,4′-диметоксифталазина, т. пл. 125,5—126°. Нагреванием 12,1 *г* 3,4′-диметоксибензофенона с 10 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ в присутствии 4 *г* Zn в 35 *мл* C_6H_6 с дальнейшим отщеплением воды от образовавшейся 4-$CH_3OC_6H_4C(OH)(C_6H_4OCH_3\text{-}3)CH_2COOH$ (т. пл. 120° (разл.), получено 2,5 *г* 4-метокси-β-(3′-метоксифенил)-коричной к-ты, т. пл. 154—155° (из CCl_4-бзл.). Н. С.

58023. Взаимодействие 2-нитроиндандиона-1,3 с семикарбазидом. Витол В., Галвинь З., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 10, 133—136 (рез. латыш.)

Дисемикарбазон (I) 2-нитроиндандиона-1,3 (II) задерживает рост туберкулезных микобактерий in vitro до разбавления 1 : 10000. Смешивают р-ры 5 *г* II в 60 *мл* воды и 5,3 *г* семикарбазида · HCl в 25 *мл* воды, выход нитроиндандионата семикарбазида (III) 5,6 *г*, т. пл. 192—194° (разл.). 5 *г* III обливают 50 *мл* воды и 50 *мл* спирта и нагревают на водяной бане, пока желтая соль III не превратится в оранжево-красный I, отделяют 1,5 *г* I, т. разл. 227°. Строение I подтверждено восстановлением HJ и красным P в HJ-соль 2-аминоиндандиона-1, 3, который р-цией с C_6H_5CHO переведен в 2-бензальаминоиндандион-1,3 т. пл. 195—196° (разл.). Н. С.

58024. Взаимодействие этилового эфира хлориндандионкарбоновой кислоты с первичными аминами. Ванаг Г. Я., Силарая Р. Я., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 68—74

Атом Cl в этиловом эфире 2-хлориндандион-1,3-карбоновой-2 к-ты (I) легко замещается на OH- и не замещается на NH_2-группу. При действии избытка анилина (II) или р-ра II в лед. CH_3COOH на I образуется фталанил (III), в спирт. р-ре образуется смесь III с моноанилом I (IV). Строение IV доказано его щел. гидролизом в анил 2-оксииндандион-1,3-карбоновой-2 к-ты (V), а также восстановлением в анил этилового эфира индандионкарбоновой к-ты (VI, к-та VII), легко гидролизующийся в VII. При действии на V CH_3COCl или PCl_3 образуется III. Аналогично реагирует I с *м*-толуидином (VIII), α- (IX) и β-нафтиламином (X), этиламином (XI). При р-ции I с метиланилином (XII) в спирте образуется этиловый эфир 2-оксииндандион-1,3-карбоновой-2 к-ты, т. пл. 120°. 1 *г* I кипятят 10 мин. с 3—4 *мл* II, выход III 84%. Спирт. р-р I и II (1 моль: 3 моля) кипятят 2 часа, при охлаждении осаждается III, выход 37%, при подкислении фильтрата осаждается IV, выход 47 3%, т. пл. 115—116° (из бзл). Спирт. р-р 1 *г* IV и 4 *г* II кипятят 3 часа и отделяют III, выход 80,9%. 3 *г* IV суспендируют в 40 *мл* 3 н. NaOH и перегоняют. Щел. остаток фильтруют, подкисляют и отделяют V, выход 63,5%, т. пл. 167—168° (из ксилола). В продуктах р-ции V с разб. H_2SO_4 (1 : 5) обнаружены HCOOH, фталевая к-та и II. 2 *г* IV в 20 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа с Zn-пылью, фильтруют, разбавляют водой и отделяют VI, выход 66,6%, т. пл. 109—110° (из сп.); соль VI с II, т. пл. 100° (разл.); при нагревании ее с разб. HCl образуется индандион. 1 *г* VI обрабатывают 3 н. NaOH и выделяют 0,8 *г* VII, т. пл. 192—193° (из бзл.). VII образуется также при кипячении VI с разб. HCl. 5 *г* VI и 5 *г* P в 15 *мл* HJ кипятят 0,5 часа, из фильтрата выделяется VII, выход 2,6 *г*. 2 *г* I кипятят 5—10 мин. с избытком VIII, при охлаждении отделяют 1,5 *г* *м*-толилфталимида (XII). Спирт. р-р 5 *г* I и 4 *г* VIII кипятят 2 часа, отделяют 0,8 *г* XII; при подкислении фильтрата осаждается 1-*м*-толилимин I, выход 4,25 *г*, т. пл. 143—145° (из CCl_4). Спирт. р-р 0,3 *г* последнего и 2 *мл* VIII кипятят 3 часа, добавляют разб. HCl, при охлаждении выделяется 0,18 *г* IX. Из 5 *г* I, 5,3 *г* X в 10 *мл* спирта получено 0,8 *г* β-нафтилфталимида, т. пл. 217—219° (из лед. CH_3COOH); при стоянии из фильтрата выделяется 1-β-нафтилимин I, т. пл. 172—174° (из сп.). В аналогичных условиях из IX выделен только α-нафтилфталимид, т. пл. 180—181° (из сп.). 3 *г* I кипятят 10 мин. с 5 *мл* 33%-ного р-ра XI и отделяют 1,7 *г* N-этилфталимида, т. пл. 76—78° (из сп.). И. Л.

58025. Получение и восстановление 1-(β-метиламиноэтил)-2-метоксинафталина. Кёлш, Худ (Preparation and reduction of 2-methoxy-N-methyl-1-naphthaleneethylamine. Koelsch C. F., Hood Horace E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1282—1287 (англ.)

С целью получения в-в, близких к морфину, синтезирован 1-(β-метиламиноэтил)-2-метоксинафталин (I) путем перегруппировки по Курциусу 2-метокси-1-нафтилпропионовой к-ты (II) с последующим метилированием. При восстановлении I образовался 5,8-дигидро-1-(β-метиламиноэтил)-2-метоксинафталин (III) и 5,6,7,8-тетрагидро-1-(β-метиламиноэтил)-2-метоксинафталин (IV). При действии $(CH_3)_2SO_4$ на 2-окси-1-нафтилпропионитрил получен 2-метокси-1-нафтилпропионитрил (V), т. пл. 71—72,5 (из сп.). При обработке смеси 110 *г* V и р-ра 38 *г* KOH в 110 *мл* этиленгликоля (нагревание до начала р-ции; кипячение 1 час) получена II, выход 110 *г*, т. пл. 132—133° (из воды); метиловый эфир, т. кип. 182—185°/6 *мм*; гидразид (VI), т. пл. 146—147° (из сп.); изопропилиденгидразид, т. пл. 143—144°; бензилиденгидразид, т. пл. 221° (из сп.). При нагревании II и VI до 175° или при обработке VI в спирте иодом получен *бис*-(2-метокси-1-нафтилпропионил)-гидразид, т. пл. 245—246° (из CH_3COOH). Смесь 56 *г* β-нафтола, 24 *г* акрилонитрила, 18 *г* $ZnCl_2$ и 300 *мл* эфира насыщена HCl (газом) (0°); через 16 час. (~20°) прибавлено 200 *мл* C_6H_6 и 150 *мл* воды; после

кипячения (1 час) получен лактон 2-окси-1-нафтилпропионовой к-ты (**VII**) (**VIII** — к-та), выход 32 *г*, т. пл. 73—74,5°. При действии $(CH_3)_2SO_4$ на **VII** получена **II**. Из **VII** и конц. р-ра NH_3 образовался амид **VIII** (**IX**), т. пл. 173° (из водн. сп.). При обработке **IX** $(CH_3)_2SO_4$ получен амид **II**, т. пл. 171,5—172,5° (из сп.) из которого кипячением с р-ром NaOH также образуется **II**. При постепенном прибавлении 1,5 *г* $NaNO_2$ в 60 *мл* воды кр-ру 45 *г* **VI** в 90 *мл* CH_3COOH, 9 *мл* конц. HCl и 45 *мл* воды (0—5°, 15 мин) получен кристаллич. азид, который был отфильтрован и растворен в эфире; после прибавления к эфирному р-ру 50 *мл* абс. спирта, отгонки эфира и кипячения (3 часа) выделен этиловый эфир 2-метокси-1-нафтилэтилкарбаминовой к-ты (**X**), выход 2,5 *г*, т. пл. 71—72° (из CH_3OH). Из 5 *г* **X**, 60 *мл* конц. HCl и 40 *мл* воды (кипячение, 12 час) получен 1-карбэтокси-4,5-бензиндолин, выход 1,4 *г*, т. пл. 118—119° (из сп.), при гидролизе которого 6%-ным р-ром KOH в этиленгликоле (кипячение, 30 мин.) и обработке HNO_2 получен 1-нитрозо-4,5-бензиндолин, т. пл. 177—179° (из сп.). При аналогичном гидролизе **X** с последующей обработкой HCl (газом) в сухом эфире выделен хлоргидрат 1-(β-аминоэтил)-2-метоксинафталина (**XI**-амин), т. пл. 195—230° (разл.; из сп.-эф.). Азид, полученный из 36,6 *г* **VI**, прибавлен к 800 *мл* HCl (1 : 1), выделен **XI**, выход 23,5 *г*; ацетильное производное, т. пл. 139—139,5° (из водн. сп.). При кипячении (3 часа) **XI** с 48%-ной HBr получен бромгидрат 2-окси-1-нафтилэтилами на, т. пл. 220° (разл.; из сп.-эф.). При конденсации 23,5 *г* **XI** и 18,5 *г* пиперональ (80°, 3 часа) получен 2-метокси-N-пиперонилиден-1-нафтилэтиламин (**XII**), выход 32 *г*, т. пл. 89—91° (из сп.). При нагревании р-ра 41 *г* **XII** в 163 *г* CH_3J (40—45°, 5 дней) образовался йодметилат, из которого кипячением с 500 *мл* 0,1%-ной HCl получен хлоргидрат **I**, выход 19 *г*, т. пл. 195—196° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 177—178° (из сп.); бензоильное производное (**XIII**), т. пл. 125—127° (из разб. сп.); продукт р-ции с C_6H_5NCS, т. пл. 179—180° (из сп.); N-*n*-фенилазобензоильное производное, т. пл. 130,5—131,5°. К кипящему р-ру 5,9 *г* **I** в 150 *мл* абс. спирта прибавлено 6,7 *г* Na; после обычной обработки получен **III**, выделенный в виде хлоргидрата; выход 2,9 *г*, т. пл. 211° (разл.; из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 156 (разл.); продукт р-ции с C_6H_5NCS т. пл. 174—175°; бензоильное производное (**XIV**), т. пл. 125—126° (из водн. сп.). Из р-ра 1,17 *г* **XIV** в CCl_4 и 0,42 *г* Br_2 (5°) получен N-бензоил-6,7-дибром-1-(β-метиламиноэтил)-2-метокси-5,6,7,8-тетрагидронафталин, выход 0,1 *г*, т. пл. 152,0—152,5° (из водн. ацетона), из которого при кипячении в абс. спирте с Zn образуется **XIV**. Р-р 17 *г* **I** в 250 *мл* абс. спирта обработан 23 *г* Na (кипячение, 3 часа); получен **IV**, выделенный в виде хлоргидрата, выход 4 *г*, т. пл. 205—206°; бензоильное производное (**XV**), т. пл. 121,5—123,5° (из сп.). Приведены данные УФ-спектров **XIII**, **XIV** и **XV**. Г. У.

58026. Диенонфенольная перегруппировка. IV. Новый пример ненормального течения реакции. Марвелл, Стивенсон (The dienone-phenol rearrangement. IV. A new example of the abnormal path. Marvell Elliot N., Stephenson John L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5177—5179 (англ.)

В условиях диенонфенольной перегруппировки 1,1-диметил-2-оксо-1,2-дигидронафталин (**I**) превращается в 3,4-диметил-1-нафтилацетат (**II**). Рассмотрен возможный механизм перегруппировки. К р-ру 0,1 моля 1,1-диметилтетралона-2 в 30 *мл* CCl_4 прибавлен по каплям р-р 0,1 моля Br_2 в 100 *мл* CCl_4. После отгонки р-рителя остаток нагревали 30 мин. с 0,3 моля γ-коллидина; выделен **I**, выход 62%, т. кип. 136—141°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,5843; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 224,5—225,5°; семикарбазон, т. пл. 187—188°. Из смеси 0,012 моля **I**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 капель H_2SO_4 через 5 дней при 20° получено 95% **II**. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 57966. А. Б.

58027. К синтезу нафталимида. Дашевский М. М. Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2485—2488

Вопреки литературным данным, чистую нафталевую к-ту (**I**) без образования ее ангидрида можно выделить высушиванием при т-ре не выше 15—17°. По убыванию скорости перехода в ангидрид замещ. нафталевые к-ты располагаются в ряд: 4,5-дихлор-, 4,5-динитро-, 4-хлор-, 4-нитронафталевая и **I**. Ангидрид **I** растворяют в 10-кратном кол-ве 4%-ного р-ра NaOH подкисляют HCl, осадок сушат при 13—17°. 10 *г* ангидрида **I** и р-р NH_4OH нагревают на кипящей водяной бане 2—8 час., осадок обрабатывают на водяной бане 10-кратным кол-вом 3%-ного р-ра соды, нафталимид сушат при 105°. Н. С.

58028. Замещение в ядро анионами и реакция конденсации 1,8-нафталимида и его N-метилпроизводного. Брэдли, Пекстон (Nuclear substitution by anions and self-union in 1,8-naphthalimide and its N-methyl derivative. Bradley William, Pexton Frank W.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4432—4435 (англ.)

При нагревании 1,8-нафталимида (**I**) со спирт. KOH при 160—170° 1 час образуется диимид перилентетракарбоновой-3,4,9,10 к-ты (**II** — к-та), строение которого доказано гидролизом и декарбоксилированием полученной **II** в перилен. При 130° р-ция не идет, что указывает на меньшую по сравнению с мезобензантроном (образующим 4,4'-димезобензантронил при 110°) активность **I** по отношению к спирт. KOH. При нагревании **I** с KOH и MnO_2 наряду с диимидом **II** образуется 4-окси-1,8-нафталимид, что объясняется пониженной активностью карбонильных групп в имидах. N-метил-1,8-нафталимид (**III**) не реагирует со спирт. KOH при 130°; с KOH при 225—230° образуется N,N'-диметилдиимид **II** (**IV**) и незначительное кол-во окиспроизводного. **III** с C_6H_5NHNa при 70—80° образует 4-анилино-N-метил-1,8-нафталимид (**V**), строение которого доказано синтезом из анилина и 4-бром-N-метил-1,8-нафталимида (**VI**); при 185° наряду с **V** образуется **IV**. При нагревании 4 *г* **VI** с 3 *г* порошка Cu при 240° 4,5 часа образуется N, N'-диметилдиимид 1,1'-динафтилтетракарбоновой-4,5,4',5' к-ты (**VII**), выход 0,6 *г*, т. пл. 403—404° (из C_6H_5Cl). **VII** при нагревании со спирт. KOH (130°, 1 час) образует N, N'-диметилдиимид **II**; в присутствии глюкозы р-ция идет почти количественно. Из 5 *г* **I**, 20 *г* KOH, 20 *мл* спирта (160—170°, 1 час) выделяют ~2,5 *г* диимида **II**, возгоняется при 500°/0,4 *мм*. В плав 50 *г* KOH и 5 *г* CH_3COOK при 220° вносят (10 мин.) смесь 10 *г* **I**, т. пл. 302°, и 10 *г* MnO_2, нагревают 30 мин. при 220—230°, выливают в 500 *мл* воды, продувают воздухом несколько часов и фильтруют. Фильтрат и щел. вытяжку из осадка подкисляют. Выделенный осадок (10,5 *г*) разделяют экстракцией 5%-ным р-ром $KHCO_3$ на диимид **II** и 4-окси-1,8-нафталимид, т. пл. > 350° (сублимация при 300°/0,4 *мм*), идентичный с продуктом, полученным из 4-сульфонафталиндикарбоновой-1,8 к-ты через 4-окси-1,8-нафталевый ангидрид (т. пл. 249—251°). 2 *г* **III** кипятят 3 часа с C_6H_5NHNa (из 30 *мл* анилина и 0,7 *г* Na, 0,05 *г* порошка Cu и 0,05 *г* NiO) выделяют 0,03 *г* **IV** и **V**, т. пл. 256—258° (после хроматографирования в C_6H_5Cl на Al_2O_3), идентичный с полученным из 0,7 *г* **VI** и 11 *г* анилина (кипячение 11 час), выход 0,2 *г*. Из 8 *г* 4-бромнафталевого-1,8 ангидрида (**VIII**), 10 *мл* 33%-ного CH_3NH_2 в 2 *л* спирта (кипячение 30 мин.) получают 6,6 *г* **VI**, т. пл. 185—186° (из лед. CH_3COOH). 4-бром-1,8-нафталимид получен из **VIII** и водн. NH_3, т. пл. 298°. Даны УФ-спектры полученных в-в. Н. В.

58029. Действие смешанных магнийорганических соединений на 9-цианантрацен. Лаланд (Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9 anthracéne. Lalande Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 14, 1798—1799 (франц.)

Из продуктов конденсации C_2H_5MgBr с 9-цианантраценом (I) выделены помимо дигидродимеров I (РЖХим, 1956, 19107) 9-(9′-иминопропил)антрацен (II), выход <10%, т. пл. хлоргидрата ~225°; пикрат, т. пл. 243—245°, и 9-этил-10-(10′-иминопропил)-антрацен (III), выход ~35%, пикрат, т. пл. 232—234°. Строение II и III подтверждено встречными синтезами конденсацией C_2H_5CN с 9-магнийбром- и 9-этил-10-магнийбромантраценом, а также синтезом III действием C_2H_5MgBr на 9-этил-10-цианантрацен. При гидролизе III в HCl (150°) образуется 9-этил-10-пропионилантрацен, т. пл. 152—153°, полученный также р-цией 9-этилантрацена с C_2H_5COCl. Я. К.

58030. Действие смешанных магнийорганических соединений на 9-цианантрацен. Лаланд, Гала (Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9 anthracène. Lalande Robert, Calas Raymond), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1895—1897 (франц.)

Действием $C_6H_5CH_2MgCl$ (I) на 9-цианантрацен (II) получен 9-бензил-10-циан-9,10-дигидроантрацен, выход 67%, т. пл. 110°, из которого дегидрированием над 5%-ным Pd/C количественно образуется 9-бензил-10-цианантрацен (III), т. пл. 166°. Встречный синтез III осуществлен бромированием 9-бензилантрацена в 9-бензил-10-цианантрацен с последующей заменой Br на CN-группу р-цией с CuCN в пиридине, выход 60%. Отмечается, что RMgX по действию на II делятся на 3 группы: CH_3MgJ и C_6H_5MgBr реагируют с образованием ожидаемых иминов, действие C_2H_5MgBr, C_3H_7MgBr, C_4H_9MgBr, $C_7H_{15}MgBr$, $C_6H_5CH_2CH_2MgCl$ ведет частично к дигидродимерам II, особо реагирует I. Я. К.

58031. Спектрографические исследования в группе антрацена. II. Действие смешанных магнийорганических соединений на 9-цианантрацен. Новый случай трансаннулярной перегруппировки. Мартынов (Recherches spectrographiques dans le groupe de l'anthracéne II. Aciton des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9 anthracéne. Un nouveau cas de migration transannulaire. Martynoff Modeste), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 787—790 (франц.)

Действием CH_3MgJ в эфирнобензольной среде на 9-цианантрацен (I) и разложением комплекса р-ром NH_4Cl получен 9-антраценилметилкетимин (II), т. пл. 82° (из циклогексана), оксим, т. пл. 188° (из разб. CH_3OH), семикарбазон, т. пл. 240° (из сп.). При аналогичном взаимодействии I с $(CH_3)_3CMgCl$ получается 9-циан-10-*трет*-бутил-9,10-дигидроантрацен (III), т. пл. 123° (циклогексан), повидимому, в результате трансаннулярной перегруппировки первоначально образующегося кетимина вследствие наличия в последнем пространственных затруднений. Строение II и III доказывается сходством УФ-спектров поглощения: II — с антраценом, а III с 9,10-дигидроантраценом, наличием в ИК-спектре III характерной полосы группы $C \equiv N$ ~2260 *см*$^{-1}$. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 9038. Н. С.

58032. 9,10-дигидро-9,10-метаноантрацен. Вон, Йосимине (9,10-dihydro-9,10-methanoanthracene. Vaughan Wyman R., Yoshimine Masao), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 263—264 (англ.)

Р-цией бицикло-(2,2,1)-гептадиена с избытком бутадиена в C_6H_6, содержащем следы гидрохинона, (24 часа, 200—205°) получен 1,4,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-декагидро-9,10-метаноантрацен (I), выход 94%, т. пл. 54—55,5° (из сп.). Дегидрированием I в C_6H_6 над 5%-ным Pd/C в N_2 (230°, 14 час.) синтезирован 9,10-дигидро-9,10-метаноантрацен (II), выход 19%, т. пл. 154,5—155,5° (из сп.). I в лед. CH_3COOH над Pt (из PtO_2) равномерно поглощает H_2 с образованием пергидро-9,10-метаноантрацена, т. пл. 76,5—77,8° (из сп.), что в сочетании с одной полосой при 1640 *см*$^{-1}$ в ИК-спектре I, указывающей на отсутствие двойных связей различного типа, и сходством в УФ-спектрах I и II подтверждает строение II и I. Строение II подтверждено также спектрами ядерного магнитного резонансного поглощения I и 9,10-дигидро-9,10-этаноантрацена (III), у которых не обнаружено расщепления C — H и CH_2, что подтверждает их жесткую структуру. Обнаружены протоны ароматич. CH- и CH_2-групп, но не CH_3- или этиленовых групп. Протоны ароматич. групп дают линию с δ — 2,1 у II и — 2,6 у III (по сравнению с H_2O), так что электронная конц-ия протона меньше, чем у толуола (δ = — 1,58). Линия в II имеет неразрешенную структуру, а в III — очень острая, так что в III все ароматич. H эквивалентны, а в II — неэквивалентны. Я. К.

58033. Тиоэфиры мезодифенилантрацена. Панико (Thioéthers mésodiphénylanthracéniques. Panico Robert), Ann. chimie, 1955, **10**, Sept.-Oct. 695—753 (франц.)

Синтезированы и изучено фотоокисление (ФО) 2-метилтио-(I), 2-метилсульфинил-(II), 2-метилсульфонил-(III), 2-ацетилтио-(IV), 1-метилтио-(V), 1-метилсульфинил-(VI) и 1-метилсульфонил-9,10-дифенилантрацена (VII), 10-фенилкортиена (10-фенилцеротиена) (VIII), *x*-бром-VIII (IX), S-диокиси10-фенилкортиена (X), 1,4-*бис*-метилтио-(XI) и 1,4-*бис*-фенилтио-9,10-дифенилантрацена (XII) по сравнению с ФО 9,10-дифенилантрацена. Освещение р-ров I — IV в CS_2 (конц-ия 0,5 ч. на 1000 ч. р-рителя) солнечным светом приводит к образованию фотоокисей (Ф) (даны исходный продукт, время освещения в мин., выход Ф в %, т. разл. в °C): 2-метокси-9,10-дифенилантрацен, 20, 80, 155; I, 25, 80, 145; II, 50, 20—30, 140—145; III, 135, 70, 175—180; IV, 30, 50—60, 140; 2-ацетокси-9,10-дифенилантрацен, 30, 75, 150. Полученные Ф I — IV при нагревании до 140—150° отщепляют O_2 и вновь дают исходные I—IV, более загрязненные, чем в случае Ф аналогичных кислородных соединений. Окисление тиометильного остатка в I (переход к II и III) снижает чувствительность к ФО и повышает устойчивость Ф. Как и в случае β-производных для V — VII легкость ФОα-производных понижается при переходе от тиоэфира к сульфоксиду и сульфону; из полученных Ф наиболее устойчива Ф VII: при нагревании до 175° регенерируется лишь 54% сильно загрязненного VII (из Ф III — 94% III) (приводятся исходное в-во, конц-ия в ч. на 1000 ч. CS_2, продолжительность ФО в мин.; выход Ф в %, т. разл. в °C): V, 1, 60, 30—35, 160; VI, 0,66, 60—75, 25—30, 150; VII, 0,33, 120, 25, 175; VIII, 0,5, 3, 80, 150; IX, 0,5, 6, 70, 180; X, 0,125, 10, 70—80, 160—180. ФО при переходе от VIII к X также сопровождается понижением фоточувствительности. Переход от VIII к IX десенсибилизует молекулу. В случае Ф IX и X т-ра диссоциации выше, чем для Ф VIII и выходы регенерированных продуктов значительно ниже. ФО VIII аналогично ФО кислородного аналога — 10-фенилкороксена (VIIIa), однако Ф VIII диссоциирует легче и более гладко, чем Ф VIIIa. При ФО XI в CS_2 в присутствии $NaHCO_3$ (охлаждение льдом) (5 час.) выход Ф XI лишь 10%, т. пл. 267—269 (разл.). Аналогично за 20 мин. из XII получена Ф XII, выход 40%, т. пл. 252—255° (разл.). При ~20° Ф XI и XII устойчивы, при 145—150° в вакууме разлагаются с образованием смол. Из Na-соли β антрахинонсульфокислоты кипячением 2 часа с $POCl_3$ получен сульфохлорид (XIII), выход 80%, т. пл 196—197°. 16 *г* XIII

32 *г* гранулированного Sn, 80 *мл* конц. HCl, 25 *мл* диоксана и 280 *мл* воды кипятят 2 часа, получают диантрахинонилдисульфид-2,2′ (**XIV**), выход 63%, т. пл. 257°. Р-р 5 *г* **XIV** в 250 *мл* 10%-ного NaOH и 20 *г* Na_2S выдерживают до растворения **XIV**, прибавляют $(CH_3)_2SO_4$ (**XIVa**), получают 2-метилтиоантрахинон (**XV**), выход 80—85%, т. пл. 162° (из сп.). К р-ру 6 *г* **XV** в 25 *мл* C_6H_6 добавляют 6-кратный избыток р-ра C_6H_5MgBr, через 15 час. после обычной обработки выделяют 2-метилтио-9,10-дифенил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен (**XVI**), выход 75%, т. пл. 181—182°. 0,1 *г* **XVI** в 15 *мл* CH_3COOH медленно смешивают с 35 *мл* CH_3COOH, насыщ. HCl, оставляют при ~ 20° до исчезновения фиолетовой окраски, выделяют 1-хлор-2-метилтио-9,10-дифенилантрацен (**XVII**), выход 50%, т. пл. 204—205° (из CH_3COOH). Смесь 1 *г* **XVI**, 200 *мл* абс. CH_3OH + 1% H_2SO_4 встряхивают 20 час., получают 2-метилтио-9,10-диметокси-9,10-дифенил, 9,10-дигидроантрацен, выход 70%, т. пл. 200—201° (из ацетона). 1 *г* **XVI**, 30 *мл* CH_3COOH, 1 *г* KJ и 2 *г* гипофосфита Na кипятят 20 мин., выливают в воду, получают **I**, выход 70%, т. пл. 170—171° (из CH_3COOH); смесь 0,4 *г* **I** и 1 *мл* **XIVa** за 15 мин. нагревают до 150°, отгоняют избыток **XIVa** в вакууме, из остатка осаждают пикрат диметил-(9,10-дифенилантранил-2)-сульфония (**XVIII**), выход 65—70%, т. пл. 224—225° (из сп.). К 0,1 *г* **I** в 50 *мл* CCl_4 при —5° медленно добавляют 4 *мл* р-ра 1 *мл* Br_2 в 200 *мл* CCl_4, через 10 мин. гидролизуют 100 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, получают **II**, выход 70—75°, т. пл. 203° (из лигр.). **I** окисляют в CH_3COOH посредством H_2O_2 (80°, 5 мин.), получают **III**, выход колич., т. пл. 246—247° (из сп.). 1 *г* 2-хлорсульфонил-9,10-дифенилантрацена в 80 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют понемногу 2,5 *г* Zn-пыли при нагревании, кипятят 30 мин., выделяют **IV**, выход 70—75°, т. пл. 148—149° (из эф.). Кипячением 2-окси-9,10-дифенилантрацена с $(CH_3CO)_2O$ (30 мин.) получают 2-ацетильное производное, т. пл. 184° (из CH_3COOH); Ф, т. разл. 182°, диссоциирует при 150°. К горячему р-ру 10 *г* диантрахинонилдисульфида-1,1′ в 200 *мл* спирта, 600 *мл* воды и 5 *г* глюкозы добавляют понемногу 80 *мл* 2 н. NaOH, кипятят 10 мин., фильтрат подкисляют 200 *мл* конц. HCl, осадок растворяют в 350 *мл* 10%-ного спирт. KOH, добавляют понемногу **XIVa** до обесцвечивания, получают 1-метилтиоантрахинон (**XVIIIa**), выход 70%, т. пл. 219° (из CH_3COOH). Действием на **XVIIIa** в абс. эфире 3-кратного избытка C_6H_5Li получают 1-метилтио-9-10-дифенил-9,10-диоксиантрацен (**XIX**), т. пл. 164—165° (из C_6H_{12}), одновременно выделено немного в-ва с т. пл. 255°, вероятно, стереоизомерный дихинол. Из **XIX**, абс. CH_3OH и H_2SO_4 аналогично вышеописанному получают 1-метилтио-9,10-диметокси-9,10-дифенил-9,10-дигидроантрацен, выход 30%, т. пл. 220° (из CH_3OH- бзл., 2 : 1), кроме того, выделено немного в-ва с т. пл. 270° (вероятно стереоизомер). 1 *г* **XIX** в 200 *мл* CH_3COOH восстанавливают 0,5 *M* $TiCl_3$ в CH_3COOH (15 мин.), выливают в воду, извлекают C_6H_6 **V**, выход 80—85%, т. пл. 189° (возгонка в вакууме). **V** окисляют в CH_3COOH посредством H_2O_2 (80°, 5 мин.), получают **VI**, выход 80%, т. пл. 259—260° (из сп.). **V** окисляют при 100° 0,1 *M* CrO_3 в CH_3·COOH (5 мин.), получают 1-метилсульфонил-9,10-дифенил-9,10 диокси-9,10-дигидроантрацен (**XX**), выход 50%, т. пл. 252—254° (из бзл.). **XX** восстанавливают $TiCl_3$ (как **XIX**), получают **VII**, выход 60%, т. пл. 258—259° (из сп.). Из **V** аналогично **XVIII** получают пикрат диметил-(9,10-дифенилантранил-1)-сульфония (**XXI**), т. пл. 234—235° (из диоксана). Аналогично **XIX** из 1-бензилтиоантрахинона получают 1-бензилтио-9,10-дифенил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен (**XXII**) в виде сольвата, т. пл. 140° (из диоксана), хроматографированием на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6) выделяют **XXII**, т. пл. 207—208° (из эф.). Из **XXII** восстановлением $TiCl_3$ получают 1-бензилтио-9,10-дифенилантрацен (**XXIII**), выход 80% т. пл. 182° (из C_6H_{12}, после возгонки в вакууме). Смесь 4,85 *мл* тиофенола, 26,8 *мл* 10%-ного спирт. KOH, 400 *мл* абс. спирта и 10 *г* 1-хлорантрахинона кипятят 2 часа, получают 1-фенилтиоантрахинон (**XXIV**), выход 80%, т. пл. 189° (из сп.), из которого аналогично **XIX** получают 1-фенилтио-9,10-дифенил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен (**XXV**), выход 20%, т. пл. 233—235°. **XXV** превращают аналогично **XIX** в 1-фенилтио-9,10-дифенилантрацен, т. пл. 226° (после возгонки в вакууме). 1 *г* **XXIV** нагревают при 170° 25 час. с 100 *мл* 70%-ной H_2SO_4, выливают в 200 *мл* 15%-ной HCl, смесь кипятят, фильтрат охлаждают до —15°, вводят при т-ре не выше 0° 50 *мл* р-ра KOH, извлекают C_6H_6 9-окси-10-кетокортиан (кортионол) (**XXV**), выход 70%, т. пл. 233° (после десольватации в вакууме), из C_6H_6 кристаллизуется с ~0,5 моля C_6H_6, т. пл. 220°. **XXV** восстанавливают $TiCl_3$ как **XIX** и получают 10-кетокортиан (кортион) (**XXVI**), выход 70%, т. пл. 208—210° (разл.: из ацетона). **XXVI** восстанавливают Zn-пылью в CH_3COOH (кипячение 20 мин.), получают кортиен (**XXVII**), выход 25—30%, т. пл. 157—158° (возгонка при 0,05 *мм*). Из **XXVII** и 3,5-кратного избытка C_6H_5MgBr в безводн. C_6H_6 аналогично **XVI** получают 9,10-диокси-10-фенилкортиан (**XXVIII**), выход 50%, т. пл. 234—235° (из эф.). **XXVIII** восстанавливают $TiCl_3$ в CH_3COOH, получают **VIII**, выход 90%, т. пл. 177—179° (из ацетона). **VIII** бромируют 10%-ным избытком Br_2 в CCl_4 при ~20°, получают **IX**, выход 65%, т. пл. 223—224° (из лигр.). **VIII** окисляют в CH_3COOH посредством H_2O_2 (~20°, 15—20 мин.), получают **X**, выход 65%, т. пл. 269—270° (из CH_3COOH). 2 *г* 1-хлор-4-оксиантрахинона, 10 *г* Na_2CO_3, 10 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ нагревают 2 часа при 190°, получают 2 *г* 1-хлор-4-метоксиантрахинона (**XXIX**), т. пл. 168° (из CH_3COOH). 1 *г* **XXIX**, 15 *мл* спирта, Na_2S_2 (из 2 *г* Na_2S, 0,25 *г* S и 10 *мл* воды) кипятят 1 час получают *бис*-(4-метоксиантрахинонил-1-)-дисульфид (**XXX**). Из **XXX** аналогично **XVIII** получают 4-метоксиантрахинонтиол-1, который тотчас же растворяют в 620 *мл* воды, 300 *мл* CH_3OH и 75 *мл* р-ра NaOH, добавляют небольшой избыток **XIVa**, получают 1-метилтио-4-метоксиантрахинон (**XXXI**), т. пл. 210—211° (возгонка при 0,05 *мм*). Из **XXXI** и C_6H_5Li получают 1-метилтио-4-метокси-9,10-дифенил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен, выход 55%, т. пл. 254—255° (из бзл.- C_6H_{12}, 2 : 1), который восстанавливают $TiCl_3$ (~20°, 5 мин.) и получают 1-метилтио-4-метокси-9,10-дифенилантрацен (**XXXII**), выход 50%, т. пл. 183—184° (из ацетона). 1-ацетамидоантрахинон нитруют при ~20° HNO_3 (*d* 1,5) (Bayer F., герм. пат. 125391), добавляют $(CH_3CO)_2O$, через ~12 час. добавляют смесь 30 *мл* CH_3COOH и 8 *мл* воды, получают 1-ацетамидо-4-нитроантрахинон (**XXXIII**), выход 40%, т. пл. 262—263° (из CH_3COOH). 20 *г* **XXXII** нагревают 3 часа с 50 *мл* H_2SO_4 (66° Bé) и 6 *мл* спирта, получают 1-амино-4-нитроантрахинон, выход 90—95%, т. пл. 297—298° (из $C_6H_5NO_2$), который диазотируют и обрабатывают KSCN (Gattermann L., Liebigs Ann. Chem., 1912, 393, 132, 166), получают 1,4-*бис*-тиоцианантрахинон (**XXXIV**), выход 80%, т. пл. 344° (из $C_6H_5NO_2$). 1 *г* **XXXIV** растворяют при нагревании в 10 *мл* 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH, добавляют по каплям 2 *г* CH_3J, удаляют р-ритель, получают 1,4-*бис*-метилтиоантрахинон (**XXXV**), выход 50—60%, т. пл. 293—294° (возгонка при 0,05 *мм*). Из **XXXV** и C_6H_5Li обычным путем получают 1,4-*бис*-метилтио-9,10-дифенил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен, выход 70%, т. пл. 245—246° (из бзл.), а из него восстановлением $TiCl_3$ выделяют **XI**, выход 80—90%, т. пл. 211—212° (из

CH_3COOH). Из 1,4-дихлорантрахинона и тиофенола (10%-ный спирт. KOH, кипячение 2 часа) получают 1,4-*бис*-фенилтиоантрахинон (**XXXVI**), выход 80%, т. пл. 239—240° (из ацетона), действием на него C_6H_5Li как обычно получают 1,4-*бис*-фенилтио-9,10-дифенил-9,10-диокси-9,10-дигидроантрацен (**XXXVII**), выход 80—90%, т. пл. 204—205° (из бзл.). **XXXVII** восстанавливают $TiCl_3$ в CH_3COOH при ~20° и получают **XII**, выход 70%, т. пл. 214—215° (из CH_3COOH). Изучены УФ-спектры (приведены кривые и $\lambda_{макс}$ в сп., бзл., или CH_3COOH) **I—VIII**, **X—XII**, **XVII**, **XVIII**, **XXI**, **XXIII—XXVIII**, **XXXI**, **XXXII**, **XXXV**, **XXXVI**, 1,4-дифенилантрацена и 1-ацетокси-1,4-дифенилантрацена. У S-содержащих соединений наблюдается батохромный сдвиг по сравнению с O-соединениями. Окисление атома S с образованием сульфоксидов или сульфонов вызывает гипсохромный эффект. Л. Я.

58034. Действие смешанных магнийорганических соединений на ацилфенантрены. Синтезы алкилиденфенантренов и соответствующих карбинолов. Спектрографическое исследование этих соединений. Ордибехехте-Газнави-Вадии (Action des organomagnésiens mixtes sur les acylphénanthrènes. Synthèses des alcoylidènephénanthrènes et des carbinols correspondants. Contribution à l'étude spectrographique de ces dérivés. Ordibehechte-Ghaznavi-Vadiie, m-me) C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1043—1045 (франц.)

Действием C_6H_5MgBr или C_2H_5MgBr в эфир. р-ре на 9-, 3- или 2-пропионилфенантрены синтезированы 9-(**I**), т. пл 143° (из сп.). 3-, т. пл. 130° (из сп.) и 2-, т. пл. 135° (из сп.) α-фенилпропенил)-фенантрены, и 9-, т. кип. 210°/12 *мм*, 3-, т. кип. 215°/5 *мм* и 2- (**II**), т. пл. 98° (из сп.) (α-этилпропенил)-фенантрены. Только в двух случаях выделены промежуточные 9-фенантрилфенилэтил- (т. пл. 164°) и 2-фенантрил-α-диэтил- (т. пл. 95°) карбинолы, дегидратированные $KHSO_4$ в **I** и **II**. Приведены кривые ИК-спектров синтезированных соединений. Д. В.

58035. Исследование трансаннулярных перегруппировок в ряду 9,10-*бис*-(фенилэтинил)-антраценов. Рио (Étude dans la série du bis (phényléthynyl)-9,10 antracène transpositions transannulaires. Rio Guy), Ann. chimie, 1954, **9**, mars-avr., 182—255 (франц.)

Изучены превращения производных антрацена с $C_6H_5C\equiv C$-группами в положениях 9,10. При действии HCl (газа) на 9,10-диокси-9,10-*бис*-(фенилэтинил)-дигидроантрацен (**I**) образуется 9-(1,2-дихлорстирил)-10-(фенилэтинил)-антрацен (**II**). Такое течение р-ции объясняется двумя последовательными анионотропными перегруппировками: **I** → (**Iа**) → (**Iб**) → (**Iв**) → **II** (R = $C_6H_5C\equiv C$). Аналогичное превращение протекает и при действии HBr (газа) на **I**. Такого рода перегруппировка наблюдалась и в случае **I** (R = $C_6H_5CH_2CH_2$), при дегидратации которого образуется $C_2H_5CH = CHACH_2CH_2C_6H_5$ (**III**) (здесь и далее A означает дирадикал от 9,10-антрацена). С другой стороны, в случае **I** (R = $C_6H_5CH{=}CH$) (в чистом виде не выделен) восстановление протекает нормально без перегруппировки с образованием $(C_6H_5CH = CH)_2A$ (**IV**). Для доказательства строения полученных в-в синтезированы (часто несколькими путями) различные производные антрацена, замещ. в 9 и 10 положениях и изучены их хим. и физ. свойства, в том числе УФ-спектры. Взаимодействие 1 моля $C_6H_5C\equiv CNa$ в эфире или $C_6H_5 - C\equiv CLi$ (**V**) в C_6H_6 с антрахиноном (**VI**) ведет к 9-(фенилэтинил)-9-оксиантрону-(10) (**VII**), т. пл. 201—202 (из ксилола). Из 2 молей **V** в C_6H_6 и **VI** получен **I**, т. пл. 155—156°. $C_6H_5 - C\equiv CMgBr$ в эфире дает с **VI** или с **VII** другую форму **I** с т. пл. 169—170°. С C_2H_5OH или CH_3OH в присутствии минер. к-т **I** реагирует с образованием соответственно диэтокси- (т. пл. 218—219° (из ксилола)) и диметоксипроизводного, т. пл. 141—142°. Восстановление **I** водн. HJ с последующим добавлением $NaHSO_3$ приводит к $(C_6H_5C\equiv C)_2A$ (**VIII**), т. пл. 257—258° (из амилацетата), в р-ре сильная флуоресценция (Ф) зеленого цвета. При применении других восстановителей выходы **VIII** уменьшаются. 1,89 *г* **VIII** суспендируют в 10 *мл* CCl_4 и прибавляют р-р 1,7 *г* Br_2 в 10 *мл* CCl_4, дробной кристаллизацией получены 3 изомера $(C_6H_5CBr = CBr)_2A$ (**IX**) с т. пл. 378—380° (из o-$C_6H_4Cl_2$), 335—337° (из o-$C_6H_4Cl_2$) и 235—236° (из $CCl_2{=}CCl_2$). При восстановлении **IX** Zn-пылью снова образуется **VIII**. Восстановление **VIII** в темноте с Zn-Cu-парой или каталитически при помощи скелетного Ni ведет к *цис-цис*-**IV**, т. пл. 194—195° и затем 201—202° (из C_3H_7OH), в р-рах слабая фиолетовая Ф. Каталитич. восстановление в темноте с Pd на $CaCO_3$ или восстановление Zn-Cu в спирте $(C_6H_5CH = CX)_2A$ (**X**) (X = Br или J), а также восстановление $C_6H_5C\equiv CACH = CHC_6H_5$ (**XI**) приводит к *цис-транс* **IV**, т. пл. 201—202° (из C_3H_7OH), зеленая Ф. Облучение р-ров *цис- цис-* и *цис-транс*-**IV** в CS_2, гидрирование **VIII**, восстановление **I** (R = $C_6H_5CH{=}CH$) и дегидратирование $(C_6H_5CH_2CHOH)_2A$ (**XII**) ведет к *транс-транс*-**IV**, т. пл. 280—281° (из ксилола); слабозеленая Ф. **VIII** в C_6H_6 дает с HBr в темноте **X** (X = Br), т. пл. 274—275° (из ксилола). **I** в C_6H_6 дает с HJ в темноте **X** (X = J), т. пл. 271—274° (разл.; из бзл.). Продукты р-ции $C_6H_5 - CH = CHMgBr$ в абс. эфире с **VII** восстанавливают HJ и получают **XI**, т. пл. 231—232° (из лед. CH_3COOH), зеленая Ф. Гидратация **VIII** в CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 ведет к $(C_6H_5CH_2CO)_2A$ (**XIII**), т. пл. 209—210° (из ксилола). Строение **XIII** подтверждено встречным синтезом из $ClCOACOCl$ и $C_6H_5CH_2MgBr$. **XIII** не дает обычных р-ций на CO-группу. При кратковременной гидратации **VIII** получается смесь продуктов, из которой хроматографией выделен, помимо **XIII**, $C_6H_5C\equiv CA\cdot COCH_2C_6H_5$ (**XIV**), т. пл. 192—193°, дальнейшая гидратация которого ведет к **XIII**. Восстановление **XIII** Al / Hg ведет к **I** (R = $COCH_2C_6H_5$), т. пл. 115—116° (из сп.), строение которого подтверждено УФ-спектром. При восстановлении **XIII** $LiAlH_4$ образуется $(C_6H_5CH_2CHOH)_2A$, т. пл. 151—152° (из CH_3OH), очень сильная голубая Ф. Окисление **XIII** SeO_2 в CH_3COOH при нагревании, а также окисление **VIII** $KMnO_4$ в ацетоне на холоду ведет к $(C_6H_5COCO)_2A$ (**XV**), т. пл. 226—227°, затем 230—231°. **I** реагирует в темноте с HCl в эфире, при хроматографировании на Al_2O выделены *цис*-**II** (из C_6H_{12}), т. пл. 152—153° или 162—163° (в зависимости от скорости кристаллизации), и *транс*-**II**, т. пл. 221—222° (из толуола или ксилола), зеленая Ф. При облучении р-ра *цис*-формы в CS_2 получается *транс*-изомер. С HBr **I**, повидимому, дает два изомерных **II** (галоид), (X) Br вместо Cl выделена только *транс*-форма, т. пл. 251—252° (из толуола). Гидратация *транс*-**II** (X = Cl или Br) в CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 ведет к $C_6H_5\cdot CH_2COACX{=}CXC_6H_5$ (**XVI**), т. пл. 184—185° (X = Cl) (из C_4H_9OH) и т. пл. 199—200° (X = Br). При обработке **XVI** Zn-пылью в спирте образуется немного **XIV**. Окисление **II** (X = Cl) $KMnO_4$ в ацетоне при ~20° ведет к $C_6H_5COCOACCl = CClC_6H_5$ (**XVII**), т. пл. 198—199° (из CH_3COOH). **II** (X = Br) с HBr в C_6H_6 в темноте образует $C_6H_5CBr = CBrACBr = CHC_6H_5$, т. пл. 216—217° (из C_6H_{12}-бзл.). Гидрирование **VII**

в спирте с Ni, а также действие 1-фенил-2-хлор (бром)-этана на **VI** в 4%-ном р-ре KOH в присутствии Zn-пыли ведет к 9-(2′-фенилэтил)-9-оксиантрону-10 (**XVIII**), т. пл. 184—185° (из ксилола). Гидрирование **I** в спирте с Ni, а также р-ция $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ с **XVIII** ведет к **I** (R = $C_6H_5CH_2CH_2$), т. пл. 224—225° (из ксилола). Кипячение **IV** с HJ в CH_3COOH, восстановление $C_6H_5CH_2CH_2AC \equiv CC_6H_5$ при помощи K в диэтиленгликоле, а также восстановление **I** (R = $CH_2CH_2C_6H_5$) в CH_3COOH 15%-ным р-ром $TiCl_3$ в HCl ведет к $(C_6H_5 \cdot CH_2CH_2)_2A$ (**XIX**), т. пл. 190—191°, интенсивная фиолетовая Ф. Кипячение **VIII** в CH_3COOH, насыщ. HJ, 20 час. в присутствии NaH_2PO_2 приводит к **I** (R = $=CH_2CH_2C_6H_5$), т. пл. 116—117° (из C_3H_7OH). Кипячение последнего в ксилоле с 2 молями бензохинона ведет к **XIX**. При действии $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ в эфире на **VII** с последующим восстановлением промежуточного дихинола водн. HJ, а также действие $C_6H_5C \equiv CMgBr$ на **XVIII** с последующим восстановлением водн. HJ образуется $C_6H_5CH_2CH_2AC \equiv CC_6H_5$ (**XX**), т. пл. 191—192°, затем 198—199° (из CH_3COOH). В разб. р-рах интенсивная фиолетовая Ф, в конц. р-рах — зеленая. Нагревание **XX** в CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 до 100° приводит к $C_6H_5CH_2COACH_2CH_2C_6H_5$ (**XXI**), т. пл. 177—178° (из C_3H_7OH), не дает оксима. При пропускании O_2 в р-р **XXI** в спирт. щелочи образуется **XVIII**, в отличие от **XIII** не окисляется SeO_2. При восстановлении **XXI** $LiAlH_4$ в эфире образуется $C_6H_5CH_2 \cdot CHOHACH_2CH_2C_6H_5$ (**XXII**), т. пл. 174—175° (из C_3H_7OH), сильная фиолетовая Ф. Восстановление **XX** Zn - Cu в спирте в темноте при нагревании ведет к *цис*-**III**, т. пл. 154—155° (из C_6H_{12}), очень слабая фиолетовая Ф. Дегидратация **I** (R = $C_6H_5CH_2CH_2$) в CH_3COOH, содержащей KJ и NaH_2PO_2, дегидратация **XXII** нагреванием в CH_3COOH или лучше в уксуснокислом р-ре KJ или HCl, а также облучение разб. р-ра *цис*-**III** приводит к *транс*-**III**, т. пл. 195—196° (из бзл.), сильная зеленая Ф. **XX** легко окисляется $KMnO_4$ в ацетоне в $C_6H_5COCOACH_2CH_2C_6H_5$ (**XXIII**), т. пл. 158—159° (из CH_3COOH). Нагревание в CH_3COOH с смесью KJ и NaH_2PO_2 неочищ. продукта р-ции **VII** с $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ до кипения ведет к смеси **XX** и $C_6H_5COCH_2ACH_2CH_2C_6H_5$ (**XXIV**), т. пл. **XXIV** 224—225° (из CH_3COOH), в пиридине дает с $NH_2OH \cdot HCl$ оксим, т. пл. 227—228° (из C_3H_7OH), фиолетовая Ф. При р-ции **XXIV** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в этиленгликоле, а также с $LiAlH_4$ и KBH_4 образуется **XIX**. $(ClCH_2)_2A$ (т. пл. 276—277° (разл.)) реагирует с CH_3COOH и гексаметилентетрамином с образованием $(CH_3COOCH_2)_2A$, т. пл. 224—225°. Нагревание последнего с KOH в этиленгликоле при 150° ведет к $(HOCH_2)_2A$, т. пл. 304—305° (из этиленгликоля), фиолетовая Ф, который с CH_3OH в присутствии H_2SO_4 (или же р-цией $(ClCH_2)_2A$ с CH_3OH в присутствии KOH, $KHCO_3$ или $CaCO_3$) превращается в $(CH_3OCH_2)_2A$, т. пл. 181—182° (из C_3H_7OH или C_4H_9OH), фиолетовая Ф. $(ClCH_2)_2A$ с KCN в ацетоне образует $(NCCH_2)_2A$, т. пл. 346—348° (разл.; из анизола), с метилатом K дает интенсивную зеленую окраску. При нагревании суспензии $(NCCH_2)_2A$ в этиленгликоле с KOH образуется $(HOOCCH_2)_2A$, т. пл. 407—409° (разл.; из этиленгликоля), сильная фиолетовая Ф., превращенный р-цией с $SOCl_2$ в эфире в $(ClCOCH_2)_2A$ (**XXV**), т. пл. ~ 235°. Нагревание $(HOOCCH_2)_2A$ или **XXV** со спиртом в присутствии HCl ведет к $(C_2H_5OCOCH_2)_2A$ (**XXVI**), т. пл. 163—164° (из сп.), сильная фиолетовая Ф. При действии C_6H_5MgBr на $(NCCH_2)_2A$ с последующим гидролизом образуется $[C_6H_5C(NH_2) = CH]_2A$ (**XXVII**) (енаминная форма), т. пл. 302—303° (из анизола), дает очень нестойкий дихлоргидрат. Нагреванием **XXVII** с $(CH_3CO)_2O$ получен $[C_6H_5C(NHCOCH_3) = CH)]_2A$ (**XXVIII**), т. пл. 373—375° (разл.). Гидролиз **XXVII** водн. CH_3COOH, гидролиз **XXVIII** спирт. HCl и действие C_6H_5MgBr на **XXV** ведет к $(C_6H_5COCH_2)_2A$ (**XXIX**), т. пл. 274—275° (из ксилола). При нагревании **XXIX** с KOH и $N_2H_4 \cdot H_2O$ в этиленгликоле (150—200°) образуется **XIX**. Окисление **XXIX** при помощи SeO_2 в **XV** протекает негладко. Диоксим **XXIX** (нагревание **XXIX** или **XXVII** с $NH_2OH \cdot HCl$ в пиридине), т. пл. 326—328° (из пиридина), сильная фиолетовая Ф. Восстановлением **XXIX** при помощи $LiAlH_4$ получен $(C_6H_5 \cdot CHOHCH_2)_2A$, т. пл. 177—178° (из водн. сп.). При р-ции C_6H_5Li с **XXVI** или **XXIX** образуется $[(C_6H_5)_2 \cdot C(OH)CH_2]_2A$ (**XXXI**), т. пл. 307—308° (из диоксана), фиолетовая Ф. При действии C_6H_5MgBr на **XXVI** образуется не **XXXI**, а $C_6H_5COCH_2ACH_2COOC_2H_5$, т. пл. 233—234° (из диоксана). Дегидратация **XXX** нагреванием в $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 или восстановление смесью KJ и NaH_2PO_2 в CH_3COOH неочищ. **I** (R = $(C_6H_5)_2C = CH$), полученного действием $(C_6H_5)_2C = CHMgBr$ на **VI**, приводит к $[(C_6H_5)_2C = =CH]_2A$ (**XXXI**), т. пл. 293—294°, зеленая Ф. Приведены кривые УФ-спектров **II**, *цис-* и *транс*-**III**, *цис-транс*-изомеров **IV**, **IX**, **X** (X = Br), **XII**, **XV**, **XVI** (X = Cl), **XVII**, **XIX—XXI**, **XXIII**, **XXIV** и оксима, **XXVII**, **XXIX** и диоксима, **XXXI** по сравнению с толаном, стильбеном, антраценом, $C_6H_5(C \equiv C)_2C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot (CH = CH)_2C_6H_5$, $C_6H_5COACOC_6H_5$. Т-ра плавления всех в-в — при мгновенном определении. Н. С.

58036. Каталитические превращения гетероциклических соединений. 47. Механизм каталитической дегидратации 2,2,5,5-тетраметилфуранидина. Юрьев Ю. К., Кондратьева Г. Я., Ж. общ. химии 1956, **26**, № 1, 275—279

Установлено, что при каталитич. дегидратации 2,2,5,5-тетраметилфуранидина (**I**) в парах воды при 350° над Al_2O_3 в основном образуется 2,5-диметилгексадиен-2,4 (**II**)-(выход 50%) и частично 2,5-диметилгексадиен-1,5 (**III**)-(выход 18%). Доказано, что р-ция протекает с промежуточным образованием 1,4-диола. Каталитич. дегидратация 2,5-диметилгександиола-2,5 (**IV**) над Al_2O_3 при 350° приводит к образованию **II** (выход 60%) и **III** (выход 9%). 32 *г* **I** пропускают в токе N_2 над Al_2O_3 при 350° со скоростью 0,5 *мл* 1 мин., одновременно прибавляют 45 *г* воды. Катализат перегоняют на колонке эффективностью 45 теоретич тарелок. Получают 5 *г* **III**, т. кип. 113—114°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4290, d_4^{20} 0,7450, и 13,5 *г* **II**, т. кип. 133—134°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4780, d_4^{20} 0,7630. 24 *г* расплавленного **IV** (т. пл. 89°) пропускают через нагретую до 360° Al_2O_3 и перегонкой катализата получают 10,5 *г* **II**, т. кип. 132—133,2°/735 *мм*, $n^{20}D$ 1,4775, d_4^{20} 0,7634, и 1,6 *г* **III**, т. кип. 114—121°/735 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360, d_4^{20} 0,7462. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 21223. А. К.

58037. Химическое и химиотерапевтическое изучение производных фурана. XVI. Синтез производных 2-(5-нитрофурил)-акриловой кислоты. Икэда (フラン誘導體の化學的並びに(實驗化學療法的研究. 第16報.ナイトロフリルアクリル酸誘導體の合成. 池田政男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 1, 60—61 (япон.; рез. англ.)

Видоизменен метод получения хлорангидрида (**Ia**) 2-(5-нитрофурил)-акриловой к-ты (**I**). Взаимодействием с $(CH_3CO)_2O$ получен 2-(5-нитрофурил)-акриловоуксусный ангидрид, т. пл. 126°, который действием $SOCl_2$ переведен в **Ia**, выход 89,3%, т. пл. 91°. Синтезированы также следующие соединения: фурилакриловая к-та, т. пл. 141°, ее ангидрид, т. пл. 75—76°, анилид, т. пл. 129—130°; **I**, т. пл. 235° (разл.), ее ангидрид, т. пл. 171°, анилид, т. пл. 195°, *n*-хлоранилид, т. пл. 214°, амид, т. пл. 225° (разл.).

Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 21, 11572c. S. Kitaoka

58038. Исследования в ряду бензила. IX. Об изомерных 2- и 3-(2′-окси-5′-нитрофенил)-5-нитрокумаронах. Мурё, Шовен, Сабурен, Дюкро (Recherches dans la série du benzile. IX. Sur les deux (hydroxy-2′ nitro-5′ phényl)-2 et -3 nitro-5 coumarones isomères. Moureu Henri, Chovin Paul, Sabourin Robert, Ducros Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 301—306 (франц.)

Показано, что в-во, образующееся при нагревании 5,5′-динитро-2,2′-диоксигидробензоина с конц. спирт. р-ром HCl, действительно является, как предположено ранее (см. сообщение VIII, РЖХим, 1956, 35887), 2-(2-окси-5-нитрофенил)-5-нитрокумароном (I), а не изомерным ему 3-(2-окси-5-нитрофенил)-5-нитрокумароном (II). Это подтверждается: 1) встречным синтезом I, исходя из 5,5′-динитро-2,2′-диметоксибензила (III), гидразон которого, т. пл. 252° (испр., из диоксана), восстановлен по Кижнеру в 5,5′-динитро-2,2′-диметоксидезоксибензоин, т. пл. 157—158° (из диоксана); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 196—197° (испр., из диоксан.-сп.), превращенный нагреванием (2 часа, 175—180°) с хлоргидратом пиридина в I, выход 70%, т. пл. 271° (испр., из сп.), окисленный H_2O_2 в кипящей CH_3COOH в 5-нитросалициловую к-ту, выход 63%, т. пл. 228—229° (из воды); 2) отсутствием изомеризации 5,5′-динитро-2,2′-диметоксигидробензоина (IV) (полученного восстановлением III KBH_4) в условиях образования I; в более жестких условиях (при действии холодной конц. H_2SO_4 IV превращается с 65%-ным выходом в *бис*-(5-нитро-2-метоксифенил)-ацетальдегид (V), т. пл. 163° (из CH_3COOH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 222° (из CH_3COOH), продукт конденсации с димедоном, т. пл. 259° (из сп.); 3) сравнением I с образцом II, полученным кипячением 4 часа 0,2 *г* 5,5′-динитрокумарано-(3′,2′-2,3)-кумарона с р-ром 0,2 *г* KOH в 20 *мл* спирта или при нагревании V с $C_5H_5N \cdot HCl$, причем образуются также *бис*-(5-нитро-2-оксифенил)-ацетальдегид (VI) и 2,7-динитроксантен (VII). При попытке получения I нитрованием 2-(2-оксифенил)-кумарона (VIII), синтезированного взаимодействием 2,2′-диметоксибензоина (IX) с $C_5H_5N \cdot HCl$, получен 2-(2-окси-3,5-динитрофенил)-кумарон (X), окисленный H_2O_2 в кипящей CH_3COOH в салициловую к-ту. К суспензии 25 *г* III в 0,3 *л* CH_3OH постепенно добавляют 5 *г* KBH_4, размешивают 1 час. и выделяют IV, выход 98%, т. пл. 230° (из сп. или CH_3COOH); диацетат, т. пл. 194° (из сп.). 5 *г* V и 10 *г* C_5H_5N HCl нагревают 2,5 часа при 160°, добавляют 0,25 *л* воды и полученное твердое в-во извлекают смесью 50 *мл* насыщ. р-ра соды с 100 *мл* воды; р-р подкисляют разб. HCl и получают VI, выход 0,795 *г*, т. пл. 189° (из диоксана), продукт конденсации с димедоном, т. пл. 318° (испр., из сп.); остаток кипятят 15 мин. с 0,1 *л* насыщ. р-ра соды и 3 *л* воды, р-р фильтруют горячим, подкисляют разб. HCl и отделяют II, т. пл. 274—275° (из диоксана); ацетат, т. пл. 182° (из сп.); остаток возгоняют при 190—200° (т-ра бани)/10^{-2} *мм* и получают VII, т. пл. 232° (испр.). К амальгаме Sn (из 10 *г* Sn, 10 *мл* воды и 1,5 *г* $HgCl_2$) в 25 *мл* спирта добавляют 13,6 *г* диметоксибензоина, затем 20 *мл* конц. HCl, кипятят 15 час., разбавляют водой и извлекают эфиром IX, выход 69%, т. пл. 58°. Смесь 6 *г* IX и 15 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ нагревают 3 часа при 185°, добавляют 25 *мл* воды и извлекают эфиром VIII, выход 80%, т. пл. 95—96°. К р-ру 3,5 *г* VIII в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при —10° приливают по каплям смесь 3,2 *г* HNO_3 (*d* 1,38) и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и отделяют X, выход 0,75 *г*, т. пл. 236° (из сп.). Д. В.

58039. Исследования 3-оксифлаванонов. I. Изомеризация 3-оксифлаванона. Кубота (Studies on 3-hydroxyflavanones. I. On the isomerization of 3-hydroxyflavanone. Kubota Takashi), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, C4, № 2, 253—256, (англ.)

Предположено, что в-во, образующееся при подкислении минер. к-тами щел. р-ров пентаметилампелоптина (3-окси-5,7,3′,4′,5′-тетраметоксифлаванона) (I) или при циклизации 2′-окси-3,4,5,4′,6′α-гексаметоксихалкона разб. спирт. р-ром HCl является 2-окси-4,6-диметокси-2-(3′,4′,5′-триметоксибензил)-кумараноном (II), а не пространственным изомером I (как предполагалось ранее (см. Kotaka M., Kubota T., Ann. Chem., 1940, 544, 253). II ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (24 часа, 20°) в моноацетильное производное (IIa), т. пл. 155—156° (из сп.), не идентичное с ацетатом I, т. пл. 155—156° (из сп.); метилируется $(CH_3)_2SO_4$ в метиловый эфир, т. пл. 191—120° (из сп.)., образующийся также при метилировании $(CH_3)_2SO_4$ в метаноле IIa, и не дает окрашивания с р-ром $FeCl_3$. При кипячении 2 часа ацетата I с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa образуется IIa. Цветные р-ции I и его производных отличаются от таковых II и его производных. Д. В.

58040. Антоксантины. Часть II. Производные катуранина и кемферола. Гайдер, Симпсон, Томас (Anthoxanthins. Part II. Derivatives of katuranin and kaempferol. Guider J. M., Miss, Simpson T. H., Thomas D. B.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 170—173 (англ.)

Изучены промежуточные соединения для синтеза глюкозидов флавонов — частично метилированные флавонолы. Окислением 4,2′-диокси-4′,6′-диметоксихалкона (I) щел. р-ром H_2O_2 получен 3,4′-диокси-5,7-диметоксифлаванон (II), метилированный в 3-окси-5,7,4′-триметоксифлаванон (III). При окислении II и III с помощью $Bi(CH_3COO)_3$ (IV) получен 3,4′-диокси-5,7-диметокси-(V) и 3-окси-5,7,4′-триметоксифлавон (VI) соответственно. Частичное деметилирование V и VI приводит к рамноцитрину (VII) и 3,5-диокси-7,4′-диметоксифлавону (VIII). Кемферид (IX) при частичном метилировании дает VIII и 5-окси-3,7,4′-триметоксифлавон (X), а V, VIII и нарингенин (XI) — соответственно 4′-окси-3,5,7-триметоксифлавон (XII), X и сакуранетин (XIII).

II R = OH, R′ = R″ = CH_3, R‴ = H; III R = OH, R′ = R″ = R‴ = CH_3; V R = R‴ = H, R′ = R″ = CH_3; VI R = H, R′ = R″ = R‴ = CH_3; VII R = R′ = R‴ = H, R″ = CH_3; VIII R = R′ = H, R″ = R‴ = CH_3; IX R = R′ = R″ = H, R‴ = CH_3 X R = R″ = R‴ = CH_3, R′ = H; XI R = R′ = R″ = CH_3, R‴ = H; XII R = R′ = R″ = R‴ = H; XIII R = R′ = R‴ = H, R″ = CH_3; XIV R = OH, R′ = R‴ = H, R″ = CH_3;

XV R = OH, R″ = R‴ = CH_3, R′ = H

Окислением XIII получен 3,5,4′-триокси-7-метоксифлаванон (XIV), а метилированием XIV — 3,5-диокси-7,4′-диметоксифлаванон (XV). IV окисляет XIV до VII, а XV — до VIII. Р-р 12 *г* NaOH в кипящей воде, 5 *г* 2-окси-4,6-диметоксиацетофенона и 6 *г* *n*-оксибензальдегида в спирте кипятят 30 мин. в атмосфере N_2, охлаждают, разбавляют водой и подкислением выделяют I, выход 4,8 *г*, т. пл. 194—196° (из сп.). Смесь 5 0 *мг* I и 1,3 *мл* H_2O_2 в 25 *мл* 5%-ного NaOH оставляют на 16 час. при 0° и подкислением выделяют II, выход 350 *мг*, т. пл. 226—230° (из сп.). Смешивают 0,8 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, 300 *мг* II в 3 *мл* спирта, 6 *мл* 1 н. Na_2CO_3 и 1 *мл* 1 н. NaOH, через 15 мин. (30°) разбавляют водой,

подкисляют и получают **III**, выход 200 *мг*, т. пл. 141—143° (из CH_3OH). Кипятят 1,25 часа 300 *мг* **III**, 600 *мг* **IV**, 12 *мл* 2-этоксиэтанола (**XVI**) и 8 *мл* CH_3COOH, фильтруют и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 10%-ном NaOH, подкисляют разб. HCl и получают **V**, выход 230 *мг*, т. пл. 278—280° (из CH_3COOH), диацетат, т. пл. 207—209° (из сп.). Аналогично из 200 *мг* **III**, 400 *мг* **IV**, 6 *мл* **XVI** и 5 *мл* CH_3COOH получают **VI**, выход 150 *мг*, т. пл. 149—150° (из CH_3OH), ацетат, т. пл. 193—194° (из водн. сп.). Сплавляют смесь 300 *мг* **V** и 500 *мг* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ (**XVII**), нагревают 1 час при 180°, охлаждают и извлекают водой. В остатке **VII**, выход 120 *мг*, т. пл. 221—223° (из сп.); триацетат, т. пл. 202° (из сп.). Аналогично из 200 *мг* **VI** и 700 *мг* **XVII** получают **VIII**, выход 85 *мг*, т. пл. 180—182° (из сп.); диацетат, т. пл. 196—198° (из сп.). Кипятят **VIII** с избытком $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне 24 часа и получают тетра-O-метилкемферол, т. пл. 164—165°. Смесь 500 *мг* **IX**, 10 *г* $NaHCO_3$, 210 *мг* $(CH_3)_2SO_4$ и 100 *мл* ацетона кипятят 48 час в атмосфере CO_2 и выделяют обычным способом **VIII**, выход 30 *мг* и **X**, выход 70 *мг*, т. пл. 152—153° (из сп.). Из смеси 0,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, 100 *мг* **VIII**, 5 *мл* спирта и 8 *мл* 1 н. Na_2CO_3 (15 мин.) получают **X**, выход 70 *мг*. Аналогично из 500 *мг* **V** получают **XII**, выход 30 *мг*, т. пл. 278—280° (из CH_3COOH), и из 3 *г* **XI**, 1,1 моля $(CH_3)_2SO_4$, 20 *г* $NaHCO_3$ и 100 *мл* ацетона (4 дня кипячения) — **XIII**, выход 2,1 *г*, т. пл. 149,5—150,5° (из бзл.). Р-р 500 *мг* **XIII** в 20 *мл* 2 н. NaOH и 1 *мл* H_2O_2 оставляют на 24 часа (0°), добавляют 1 *мл* H_2O_2, оставляют еще на 24 часа и действием CH_3COOH выделяют **XIV**, выход 320 *мг*, т. пл. 187—190° (из водн. CH_3OH). Из 300 *мг* **XIV**, 2 *мл* спирта, 6 *мл* н. Na_2CO_3, 1 *мл* н. NaOH, 0,8 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ (15 мин.) получают **XV**, выход 150 *мг*, т. пл. 185—189° (из сп.). Кипятят смесь 100 *мг* **XIV**, 200 *мг* **IV**, 4 *мл* **XVI** и 3 *мл* CH_3COOH 1,25 часа и получают **VII**, выход 65 *мг*. Аналогично из 50 *мг* **XV** получают **VIII**, выход 30 *мг*. Ч. I см. РЖХим, 1955, 48793. Р. Ж.

58041. Потенциально-противотуберкулезные вещества. Часть III. 7-аминофлавон. Б а п а т, В е н к а т а р а м а н (Potential antitubercular compounds. Part III. 7-aminoflavone. B a p a t D. S., V e n k a t a r a m a n K.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 6, 336—341 (англ.)

В качестве потенциально-противотуберкулезных в-в, производных *п*-аминосалициловой к-ты, синтезированы 7-амино-(**I**) и 7-амино-3′, 4′-метилендиокси-(**II**)-флавоны. **I** получен 2 путями: а) кипячением 4 часа 2*г* 2-окси-4-нитроацетофенона (**III**) с 3 *мл* C_6H_5COCl и 10 *г* K_2CO_3 в 60 *мл* ацетона синтезирован 2-окси-4-нитробензоилметан, выход 2,5 *г*, т. пл. 196° (из бзл.), циклизованный действием холодной конц. H_2SO_4 (12 час.) в 7-нитрофлавон, выход 86%, т. пл. 233—234° (из 50%-ной CH_3COOH), восстановленный Zn и $CH_3 \cdot COOH$ в кипящем спирте в **I**, т. пл. 186° (из 50%-ного сп.); б) из 4-ацетамидо-2-оксиацетофенона (**IV**), т. пл. 142°, превращенного (аналогично **III**) кипячением 7 час. с C_6H_5COCl и K_2CO_3 в ацетоне или действием измельченного KOH в пиридине при 50° в 4-ацетамидо-2-оксидибензоилметан (**IV**), циклизованный действием H_2SO_4 (2 часа) в 7-ацетамидофлавон, т. пл. 272° (из сп.), гидролизованный горячим 10%-ным р-ром HCl в **I**. Для получения **II** 1 *г* **I** кипячением 5 час. с пиперинонлхлоридом (из 1,5 *г* пипериновой к-ты) и 4 *г* K_2CO_3 в 30 *мл* ацетона превращен в 2-окси-4-нитро-3′,4′-метилендиоксидибензоилметан, выход 1,2 *г*, т. пл. 237° (из бзл.), циклизованный в 7-нитро-3′,4′-метилендиоксифлавон, т. пл. 287° (из хлорбензола), восстановленный в **II**, т. пл. 278° (из сп.). При кипячении смеси **III** (или **IV**) с C_6H_5COCl, K_2CO_3 и ацетоном в течение 1 часа (или 3 час.) образуются только продукты бензоилирования **III** или **IV**: 4-нитро- (т. пл. 105—106° (из сп.)). или 4-ацетамидо- (т. пл. 125° (из CH_3OH)) 2-бензоилоксиацетофеноны. Часть II см. Proc. Indian. Acad. Sci., 1950, **32A**, 357 Д. В.

58042. Изучение ксантина и родственных соединений. 1. Синтезы ксантина из 4-иминовиолуровой кислоты. И с и д а т э, С э к и я, К у р и т а (Xanthine及び關系化合物の研究. 第 1 報. 4-Iminovioluric Acadより Xanthine の合成に就いて.石館守三, 關屋實, 栗田一[illegible]), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 4, 420—421 (япон.; рез. англ.)

6 *г* 4-иминовиолуровой к-ты (**I**) и 30 *мл* $HCONH_2$ (**II**) нагревают 4 часа при 170—185°, получают ксантин (**III**), выход 28—32% (рассчитан по выходу кофеина (**IV**) при метилировании); 6 *г* **I**, 30 *мл* **II** и 0,3 *г* Na_2S нагревают 4 часа при 160—185°, получают 4,2 *г* **III**, метилирование которого дает **IV**, выход 58%. 6 *г* **I**, 37 *мл* **II** и 0,5 *г* Fe нагревают 3 часа при 160—170° получают 4,1 *г* **III**, метилирование дает 57,2% **IV**. Через смесь 7 *г* **I** и 56 *мл* **II** пропускают 10—20 мин. H_2S при 60—70°, получают аддукт S и 4,5-диаминоурацила, который нагревают 2 часа при 180°; выход **III** 5,15 *г*, при метилировании дает **IV** с выходом 77% 8 *г* **I**, 70 *мл* **II** и 4 *г* скелетного Ni нагревают 20 мин при 130—140° под давлением H_2 (30 *кг/см²*), фильтруют, подщелачивают; получают **III**, выход 50—76%, метилирование дает **IV** с выходом 60—70%.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 8, 5305. K. Kitsuta.

58043. Термохромия диксантиленов. II. А х м а д М у с т а ф а, М о х а м е д Э з з - Э л ь - Д и н С о б х и (Thermochromism of dixanthylenes. II. A h m e d M u s t a f a, M o h a m e d E z z - E l - D i n S o b h y), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5124—5126 (англ.)

Продолжено исследование влияния структурных факторов на термохромизм диксантиленов. Показано, что: 2,2′-дибром-(**Iа**), 4,4′-дибром-(**Iб**), 2,3,2′,3′-тетраметил-(**Iв**) и 2,4,2′,4′-тетраметил-(**Iг**) диксантилены обладают сильным термохромизмом, в то время как 1,4,1′,4′-тетраметил-(**Iд**) и 1,3,1′,3′-тетраметил-(**Iе**) диксантилены лишены этого свойства, что объясняется нарушением планарности молекулы. Все синтезированные ксантионы (**II**) (2-бром-(а), 4-бром-(б), 2-хлор-(в), 4-хлор(г), 1,3-диметил-(д), 1,4-диметил-(е), 2,3-диметил-(ж), 2,4-диметил (з)) термохромичны. **I** получены восстановлением соответствующих ксантонов (**III**) Zn и CH_3COOH или нагреванием **III** с $SOCl_2$ и последующим взаимодействием продукта р-ции с Cu-порошком или десульфурированием соответствующих **II** Cu-порошком; с другой стороны, кипячение **I** с $SOCl_2$ приводит к образованию соответствующих **III**. **II** получены действием P_2S_5 на соответствующие **III** или нагреванием **I** с S при 270°. Новые производные **III**: 1,4-диметил-(а), 1,3-диметил-(б) и 2,3-диметил-(в)-ксантоны синтезированы нагреванием соответственно 1,4-(**IVа**), 1,3-(**IVб**) и 2,3-(**IVв**)-диметил-5-оксибензолов с *о*-хлорбензойной к-той (**V**) в присутствии CH_3ONa и Cu-порошка и циклизацией образующихся замещ. феноксибензойных к-т H_2SO_4. Аналогично с 74%-ным выходом получен описанный ранее 2,4-диметилксантен. 2 *г* 2-бромксантона (**IIIг**) и 15 *мл* $SOCl_2$ (или 10 *г* оксалилхлорида) кипятят 10 час., отгоняют $SOCl_2$, продукт растворяют в 30 *мл* ксилола, добавляют 4 *г* Cu-порошка, кипятят 6 час. и получают **Iа**, выход 71%, т. пл. 293° (из ксилола); аналогично получают **Iб**, выход 72%, т. пл. 278°. 1 *г* **IIIа** и 0,5 *г* Zn-пыли в 10 *мл* CH_3COOH, содержащей 2—3 капли конц. HCl, кипятят 30 мин. и получают **Iа**, выход 32%; аналогично получают **Iб**, выход 35%, и (указаны выход в %, т. пл. в °С): **Iв**, 29, 287; **Iг**, 27, 285; **Iд**, 38, 267 и **Iе**, 34, 191. Р-р 1 *г* **II** и 0,5 *г* Cu-порошка в 20 *мл* ксилола

кипятят 6 час. и получают (указан выход в %): **Iа**, 53; **Iб**, 53; **Iв**, 57; **Iг**, 57. Продукт взаимодействия 1 *г* **IIIг** и 15 *мл* $SOCl_2$ кипятят 6 час. в 4 *мл* C_6H_6 с 2 *мл* тиолуксусной к-ты и получают **IIа**, выход 82%, т. пл. 154°; аналогично получают **IIб**, выход 77%, т. пл. 141°. Смесь 1 *г* 2-хлорксантона и 1,2 *г* P_2S_5 нагревают 1 час при 155° и извлекают C_6H_6 **IIв**, выход 84%, т. пл. 154°; аналогично получают (указаны т-ра нагревания в °С, выход в % и т. пл. в °С): **IIг**, 115, 76, 137; **IIд**, 80, 65, 109; **IIе**, 110, 68, 105; **IIж**, 110, 71, 123; **IIз**, 135, 79, 134. Смесь 5,3 *г* **IVа**, 3,5 *г* **V**, 0,8 *г* Na, 20 *мл* CH_3OH и следов Cu-порошка постепенно нагревают, отгоняя CH_3OH до 220°, продукт нагревают (15 мин., 100°) с 30 *мл* 70%-ной H_2SO_4 и получают **IIIа**, т. пл. 121° (из сп.); гидразон, т. пл. 133° (из петр. эф.); если до нагревания с H_2SO_4 продукт извлекают 8%-ным р-ром NaOH и р-р подкисляют разб. HCl, выделяется *о*-(1,4-диметилфенокси)-бензойная к-та, выход 78%, т. пл. 130° (из бзл.). Аналогично из **IVб** получают **IIIб**, выход 53%, т. пл. 91° (из петр. эф.), и из **IVв** — **IIIв**, выход 57%, т. пл. 124° (из петр. эф.), и *о* (2,3-диметилфенокси)-бензойную к-ту, выход 64%, т. пл. 106° (из сп.). 1 *г* **Iа—е** и 30 *мл* $SOCl_2$ кипятят 6 час., отгоняют $SOCl_2$, продукт растворяют в C_6H_6, встряхивают 30 мин. с водой при 30° и получают соответствующие **III**, выход 63—71%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 9015. Д. В.

58044. Бромирование флаванона и флаванон-3-ола. Новый метод получения флавон-3-ола. Богнар, Ракоши (Flavanon és flavanon-3-ol brómozása. Új módszer flavon-3-ol előállítására. Bognár Rezső, Rákosi Miklós), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 3-4, 413—420 (венг.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 8, № 1—3, 309—318 (нем).

При действии N-бромсукцинамида (**I**) или Br_2 на флаванон (**II**) образуется флавон (**III**) и 3-бромфлаванон (**IV**). Флаванон-3-ол под действием **I** превращается в флавон-3-ол (**V**), вероятно, с образованием промежуточного продукта бромирования. Р-р 2,24 *г* **II** и 1,78 *г* **I** в 30 *мл* CCl_4 кипятят 20—22 мин. и отфильтровывают. Из осадка (2 *г*) переосаждением водой из спирта или экстракцией несколько дней петр. эфиром получают **III**, выход 24,8—29,3%. Фильтрат выпаривают, остаток обрабатывают 4 раза абс. спиртом с выпариванием досуха, полученную сиропообразную смесь **IV** и **III** (продукт А) растворяют в спирте, добавлением воды получают 0,2 *г* **IV**, т. пл. 126—126,5, а встряхиванием спирт. р-ра 1,32 *г* А (10 мин.) с 10%-ным р-ром KOH и с постепенным добавлением воды получают 0,46 *г* **III** (из петр. эф.). К р-ру 2,24 *г* **II** в 20 *мл* абс. $CHCl_3$ добавляют (0°) р-р 1,6 *г* Br_2 в 30 *мл* абс. $CHCl_3$ облучают (20 мин.) кварцевой лампой, после выпаривания получают неочищ. **IV** (продукт Б), из которого так же, как из А получают **III**, выход 86,5%. К р-ру 3,5 *г* продукта А в 62 *мл* спирта добавляют 18,3 *мл* 15%-ного р-ра NaOH, кипятят 5 мин., добавляют 75 *мл* воды, 10%-ной HCl (к-ты) до pH 5, получают 2,2 *г* 2-оксидибензоилметана (**VI**), т. пл. 117—118° (из сп.). Аналогично из 1,5 *г* продукта Б или из 0,66 *г* **III** получают **VI**, выход 67% или соответственно 53%. Взвесь 0,6 *г* **V**, 0,52 *г* **I** и 0,05 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ в 100 *мл* CCl_4 кипятят 1 час, из фильтрата получают 0,30 *г* **V** (из водн. CH_3OH). Из 0,1 *г* **V** в 0,4 *мл* абс. пиридина и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают 0,11 *г* 3-ацетоксифлавона (**VII**), т. пл. 109—110° (из водн. сп.). Даны УФ-спектры **IV** и **VII**. Г. В.

58045. Синтез и превращения некоторых производных ди-2-тиенилметана. Гольдфарб Я. Л., Кирмалова М. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1373—1377

Через Li-производные $\overline{\text{SCH = CHCH = C}}\text{CH}_2\overline{\text{C = CHCH = CHS}}$ (**I**) синтезированы его α-моно- и α, α′-дизамещ., которые посредством гидрогенолиза превращены в соединения алифатич. ряда по схеме: **I** → → $\overline{\text{SC(R) = CHCH = C}}\text{CH}_2\overline{\text{C = CHCH = C(R')S}}$ (**II**) → →R(CH_2) R′ (**III**). К р-ру 0,03 моля **I** в 20 *мл* сухого эфира при т-ре от —5° до 0° прибавляют эфир. р-р 0,03 моля бутиллития (**IV**), размешивают 20 мин. вносят р-р 0,05 моля $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}}$ (**V**) в сухом эфире (т-ра не выше 0°), смесь разлагают спиртом и подкисленной водой; получают **IIа** (R= H, R′= CH_2CH_2OH), выход 73,6%, т. кип. 188—190°, фенилуретан, т. пл. 73,5—74° (из сп.), и **IIб** (R = R′= CH_2CH_2OH), выход 13,1%, т. кип. 220—230°, т. пл. 50—51° (из эф.), фенилуретан, т. пл. 140,5—141° (из сп.). В аналогичных условиях при ведении р-ции с 2 *экв* **IV** получают **IIа** с выходом 12,5% и **IIб** с выходом 77%. Строение **IIб** доказано его синтезом из 2-(β-оксиэтил)-тиофена (получен из тиофена, **IV** и **V**, выход 78%; подобно образуется также 2,5-*бис*-(β-оксиэтил)-тиофен, т. кип. 140—160°/3 *мм*, фенилуретан, т. пл. 154,5—155°) и CH_2O в присутствии H_2SO_4. К р-ру 0,015 моля **I** в 20 *мл* эфира при т-ре от —5° до 0° прибавляют эфир. р-р 0,018 моля **IV**, перемешивают 10 мин., выливают в смесь твердого CO_2 и эфира, растворяют осадок в воде, подкисляют разб. HCl, экстрагируют эфиром; получают **II** в (R = H, R′= COOH), выход 2,1 *г*, т. пл. 104—105° (из водн. сп.). При взаимодействии **I** с 2 *экв* **IV** и CO_2 получена смесь **IIв** и **IIг** (R = R′= COOH), а также 5-валерил-ди-2-тиенилметан, т. кип. 185—195°/5 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 112° (из сп.). Смесь 4,4 *г* **IIа**, 150 *мл* спирта и ~36 *г* скелетного Ni кипятят 3 часа при перемешивании, через ~12 час. фильтруют, экстрагируют катализатор спиртом, спирт. р-ры объединяют; получают **IIIа** (R = H, R′= CH_2CH_2OH), выход 76%, т. кип. 118—120°/6 *мм*, n^{23}_D 1,4403; фенилуретан, т. пл. 61—62° (из сп.). Аналогично из **2,2** *г* **IIб**, 100 *мл* спирта, 21 *г* скелетного Ni (кипячение 4,5 часа) получен **IIIб**, (R = R′= CH_2CH_2OH), выход 80%, т. пл. 76° (из эф.), и из 3,1 *г* **IIв**, 3,4 *г* соды, 400 *мл* воды, 50 *г* скелетного Ni (80—90°, 1 час) получена **III в** (R = H, R′= COOH), выход 63%, т. кип. 146—148°/10 *мм*. См. также РЖХим, 1955, 51922. А. Т.

58046. Синтез и физические свойства сернистых соединений, родственных нефтяным. V. *Цис*- и *транс*-1-тиагидринданы и 3-тиабицикло-(3,3,0)-октаны и *цис*-2-тиабицикло-(3,3,0)-октан. Берг, Дин, Хантер, Уайтхед (Preparation and physical properties of sulfur compounds related to petroleum. V. *cis*- and *trans*-1-thiahydrindan and 3-thiabicyclo-[3,3,0]-octane, and *cis*-2-thiabicyclo-[3,3,0]-octane. Birch Stanley F., Dean Ronald A., Hunter Neville J., Whitehad Edmund V.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1178—1190 (англ.)

В продолжение исследований серусодержащих составных частей нефти синтезированы *цис*-2-тиабицикло-(3,3,0)-октан (**I**), *цис*-(а), *транс*-(б)-3-тиабицикло-(3,3,0)-октаны (**II**) и 1-тиагидринданы (**III**), очищ. в виде комплексных соединений с $HgCl_2$. Попытка получения *транс*-изомера **I** изомеризацией соответствующего *цис*-сульфона не увенчалась успехом. Показано, что нагревание с спирт. р-ром KOH вызывает *цис-транс*-изомеризацию 1-тиагидриндандиоксидов-1,1 (**IV**). **I** синтезирован р-цией циклопентанона с ацетиленом в присутствии $NaNH_2$, гидрированием образующегося 1-этинилциклопентанола (выход 52%, т. кип. 60—61°/12 *мм*, т. заст. 25—28°, $n^{25}D$ 1,4725, d^{25} 0,9698), над $Pd/CaCO_3$ в 1-винилциклопентанол (выход 75%, т. кип. 45°/6,5 *мм*, т. заст.—11,20°, $n^{20}D$ 1,4711, d^{20} 0,9399), дегидратированный $KHSO_4$ при

160° в атмосфере N_2 в 1-винилциклопентен-1 (выход 74%, т. кип. 109—112°/760 *мм*, т. заст. — 105,12°, $n^{20}D$ 1,4863, d^{20} 0,8267), 18,8 *г* которого нагреванием (2,5 часа, 68—70°) с 96 *г* SO_2 в присутствии 0,2 *г* фенил-β-нафтиламина (V) превращены с колич. выходом в 2-тиабицикло-(3,3,0)-октен-4-диоксид-2,2 (**VI**), т. пл. 75—76° (разл.; из хлф.); гидрированием 68 *г* **VI** в 0,6 *л* спирта над 6 *г* скелетного Ni получен 2-тиабицикло-(3,3,0)-октандиоксид-2,2 (**VII**), т. кип. 133—135°/1,5 *мм*, т. пл. 36,65° (из эф.), которому приписана *цис*-конфигурация и который образуется также при гидрировании над скелетным Ni в метанольном р-ре CH_3ONa 4,5-дибром-2-тиабицикло-(3,3,0)-октандиоксида-2,2, полученного бромированием **VI**. Медленным добавлением эфирного р-ра **VII** к кипящему эфирному р-ру 4 молей $LiAlH_4$ и последующим кипячением (4 часа) получают **I**, выход 68%, т. кип. 87,7—88°/25 *мм*, d^{20} 1,0419, d^{25} 1,0379; $C_7H_{12}S \cdot HgCl_2$, т. пл. 93,5—94°; $C_7H_{12}S \cdot CH_3J$, т. пл. 142—143°. Аналогично получают 1-этинилциклогексанол, выход 74%, т. кип. 81,5—82,5°/20 мм, т. пл. 30,41°, $n^{30}D$ 1,4803; 1-винилциклогексанол, выход 73%, т. кип. 84,5—86°/30 *мм* $n^{20}D$ 1,4777; 1-винилциклогексен, выход 89%, т. кип. 139—144°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4952, и 2,4,5,6,7,7а-гексагидротианафтендиоксид-1,1 (**VIII**), выход 74% (разл. при перегонке); гидрированием **VIII** или дибромпроизводного, полученного бромированием **VIII** в CH_3OH при 0° над скелетным Ni, получен *цис*-**IV** (**IX**), выход 96% (81%), т. кип. 139—141°/1,4 *мм*, т. пл. 38,24° (из эф.). Строение **IX** подтверждено встречным синтезом по Дильсу — Альдеру из 2,3-диокситиофендиоксида-1,1 (**X**) и бутадиена (**XI**), причем аддукт по правилу Альдера должен иметь *цис*-конфигурацию. Восстановлением **IX** 2 молями $LiAlH_4$ получен *цис*-**III** (**IIIа**), выход 95%, т. кип. 102—102,5°/20 *мм*, d^{20} 1,0383, d^{25} 1,0341; $C_8H_{14}S \cdot HgCl_2$, т. пл. 135—136°; $C_8H_{14}S \cdot CH_3J$, т. пл. 142,4—142,7°. Кипячением (1,5 часа) 232 *г* **IX** с р-ром 200 *г* KOH в 2 *л* спирта получен *транс*-изомер, выход 160 *г*, т. пл. 92,8—93,5° (из эф.). Аналогично **IIIа** превращен с 55%-ным выходом в *транс*-**III** (**IIIб**), т. кип. 102,7—103,7°/21 *мм*, d^{20} 1,0209, d^{25} 1,0167; $C_8H_{14}S \cdot HgCl_2$, т. пл. 143,5—144,5°; $C_8H_{14}S \cdot CH_3J$, т. пл. 163,2—163,7°. **IIа** (выход 79%, т. кип. 88,3—88,5°/25 *мм*, d^{20} 1,0427, d^{25} 1,0386; $C_7H_{12}S \cdot HgCl_2$, т. пл. 163,5—164° $C_7H_{12}SO_2$, т. пл. 72—72,5°; $C_7H_{12}S \cdot CH_3J$, т. пл. 174—174,5°) и **IIб** (выход 76%, т. кип. 95,5—96°/28 *мм*, d^{30} 1,0294; $C_7H_{12}S \cdot HgCl_2$, т. пл. 185,5—186°; $C_7H_{12}SO_2$, т. пл. 119,7—120,2°; $C_7H_{12}SO$, т. пл. 87,5—88,5; $C_7H_{12}S \cdot CH_3J$, т. пл. 119,7—120,7°) синтезированы из *цис*-(а) и *транс*-(б) циклопентандикарбоновых к-т (**XII**) (см. РЖХим, 1955, 16357), полученных конденсацией этилового эфира тетрагидро-α-фуранкарбоновой к-ты (**XIII**) с CH_3COCl в присутствии $ZnCl_2$ в этиловый эфир α-ацетокси-δ-хлорвалериановой к-ты (**XIV**), гидролизованный и хлорированный в этиловый эфир α, δ-дихлорвалериановой к-ты (**XV**), превращенный в дииодпроизводное (**XVI**), конденсацией которого с малоновым эфиром (**XVII**) получен этиловый эфир циклопентантрикарбоновой-1,1,2 к-ты, гидролизованный и декарбоксилированный в **XIIб**. Кипячением (10 час.) **XIIб** с $(CH_3CO)_2O$ синтезирован ангидрид **XIIа**, выход 86%, т. пл. 73,5—74° (из эф.), гидролизованный кипячением с водн. р-ром KOH в **XIIа**, выход 73%, т. пл. 139—140° (из разб. HCl). Смесь 12 *мл* **XI**, 5 *г* **X** и 0,1 *г* нагревают 66 час. при 180°, продукт перегоняют и получают **IX**, выход 3,12 *г*. К 6,1 моля **XIII** и 1 *г* $ZnCl_2$ постепенно приливают при 65—70° 12,1 моля CH_3COCl, добавляют еще 1 *г* $ZnCl_2$, смесь кипятят 5 час., перегоняют и получают **XIV**, выход 91%, т. кип. 120—132°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428. Р-р 824 *г* **XIV** в 1,4 *кг* CH_3OH и 14 *мл* конц. HCl подвергают азеотропной перегонке (19 час.) при 54°/760 *мм*, отгоняют р-ритель, добавляют при 15° 1,2 *л* циклогексана, 360 *г* пиридина и 640 *г* $SOCl_2$, нагревают 30 мин. при 70°, полученный **XV** (выход 70%, т. кип. 77—79°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610) кипятят 16 час. с р-ром 0,9 *кг* NaJ в 5 *л* ацетона и выделяют **XVI**, выход 92%. К р-ру 0,16 моля **XVI** в 0,2 *л* абс. спирта приливают одновременно в течение 1,5 часа смесь 1,63 моля **XVII** с 1,41 моля **XVI** и р-р C_2H_5ONa (из 75 *г* Na и 1,4 *л* сп.) кипятят ~12 час., приливают 1,5 *л* воды, отгоняют спирт, кипятят 96 час. с 1,5 *л* конц. HCl и получают **XIIб**, выход 80%, т. пл. 162—163° (из ацетона). Приведены константы промежуточных в-в в синтезах **IIа** и **б**: диэтиловый эфир **XIIа**, выход 94%, т. кип. 119—122°/6 *мм*, т. пл. —30,51°, $n^{20}D$ 1,4490, d^{20} 1,0630; диэтиловый эфир **XIIб**, выход 95%, т. кип. 111—113°/7 *мм*, т. пл. —32,13°, $n^{20}D$ 1,4435, d^{20} 1,0480; *цис*-1,2-*бис*-оксиметилциклопентан, выход 98%, т. кип. 117—119°/1,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4851, d^{20} 1,059; *транс*-1,2-*бис*-оксиметилциклопентан, выход 96%, т. кип. 102—106°/0,4 *мм*, $n^{2}D$ 1,4798, d^{20} 1,045; метиловые эфиры *цис*- и *транс*-1,2-*бис*-*n*-толуолсульфонилциклопентанов, выходы 65 и 96%, т. пл. 80—80,5° и 73,5—74°. Для **I**, **IIа**, **б** и **IIIа**, **б** приведены $n^{20,\ 25\ и\ 30}$ при λ 6678, 6563, 5893, 5461, 5016, 4861 и 4358 А и кривые ИК-спектров. Все т-ры плавления исправлены, все иодметилаты плавятся с разложением. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 12881

Д. В.

58047. Химия бензотиофена. VII. Реакции замещения 5-окси- и 5-аминобензотиофеновых производных. Бордуэлл, Стейндж (Benzothiophene chemistry. VII. Substitution reactions of 5-hydroxy-and 5-aminobenzothiophene derivatives. Bordwell F. G., Stange Hugo), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5939—5944 (англ.)

Найдено, что электрофильное замещение 5-амино-(**I**), 5-ацетамино-(**II**) и 5-оксибензтиофена (**III**) аналогично замещению в β-нафтоле (**IV**) протекает в положение 4. **I**—**III** получены из 5-нитробензтиофена (**V**). Нитрование **II** дает 5-ацетамино-4-нитробензтиофен (**VI**), выход 87%, т. пл. 131—132° (из сп.); диоксид, т. пл. 227° (из сп.). Строение **VI** доказано щел. гидролизом до 5-амино-4-нитробензтиофена, т. пл. 190° (из сп.), превращением его в 4-нитробензтиофен (**VII**), т. пл. 80—82° (из технич. C_7H_{16}); диоксид, т. пл. 177—178° (из сп.); восстановлением **VII** над Pd/C в 4-аминобензтиофен (**VIII**) и превращением **VIII** в 4-оксибензтиофен т. пл. 78—79° (из технич. C_7H_{10}), полученный также встречным синтезом. Бромированием **II** получают 5-ацетамино-4-бромбензтиофен, выход 80%, т. пл. 139—140°; строение которого установлено кислотным гидролизом в 5-амино-4-бромбензтиофен (**IX**), т. пл. 71—72°, полученный также бромированием **I** (выход 63%), превращаемый в 4-бромбензтиофен (**X**), выход 21%, и окислением **X** до диоксида, т. пл. 141—143°, полученного встречным синтезом из **VIII**. Бромирование **III** дает 5-окси-4-бромбензтиофен (**XI**), выход 97%, т. пл. 109—110° (из технич. C_6H_{14}), идентичный синтезированному из **IX**. Бромирование ацетата **III** т. пл. 70° (из сп.) приводит к образованию 5-ацетокси-3-бромбензтиофена (**XII**), т. пл. 100,5-101°, и деацилированного продукта, т. пл. 137,5—138° (из технич. C_6H_{14}); **XII** идентичен полученному из соответствующего 5-аминопроизводного. Бромированием 5-окси-3-бромбензтиофена получают 5-окси-3,4-дибромбензтиофен, выход 81%, т. пл. 146—148° (из технич. C_6H_{14}). Дибромирование **III** приводит к образованию 5-окси-4,6-дибромбензтиофена, выход 52%, т. пл. 93—94° (из сп.), окисляющегося до 6-бром-4,5-бензтиохинона. В противоположность эфирам **IV** 5-аллилоксибензтиофен (**XIII**) подвергается перегруппировке Клайзена, превращаясь при нагревании в диметиланилине (**XIV**) в 4-

аллил-5-оксибензтиофен, выход 75%, т. кип. 145—150°/2 *мм*. При нагревании 4-аллил-5-аллилоксибензтиофена (**XV**) в **XIV** образуется 5-окси-4,6-диаллилбензтиофен (**XVI**), выход 32%; α-нафтилуретан, т. пл. 152—154° (из технич. C_7H_{16}). 4-Сульфофенилдиазоний (**XVII**) сочетается с **XV** и не сочетается с **XVI**, в котором положение 6 блокировано. Сочетание **XVII** с **XI** протекает с выделением Br_2. При окислении атома S до SO_2 ориентация меняется с положения 4 на 6. Нитрованием диоксида **II** получают диоксид 6-нитро-5-ацетаминобензтиофена (**XVIII**), выход 87%, т. пл. 215—216°. Строение **XVIII** доказано гидролизом в диоксид 5-амино-6-нитробензтиофена, выход колич., т. разл. 286—290° (из ацетона), который дезаминируют в диоксид 6-нитробензтиофена (**XIX**), выход 30%, т. пл. 181—182° (из бзл.). Бромированием диоксида **I** получают диоксид 6-бром-5-аминобензтиофена (**XX**), выход 88%, т. пл. 229—231° (разл., из сп.). Дезаминированием **XX** получают диоксид 6-бромбензтиофена, выход 71%, т. пл. 139°, который гидрируют над 5%-ным Pd/C в диоксид 6-бром-2,3-дигидробензтиофена, выход 49%, т. пл. 142—144° (из сп.), идентичный с полученным из **XIX** гидрированием над Pd/C до диоксида 6-амино-2,3-дигидробензтиофена, выход 78%, т. пл. 198—200° (из сп.), и далее р-цией Зандмейера. 0,35 моля 2 хлор-5-нитробензальдегида (**XXI**), 0,39 моля $HC(OC_2H_5)_3$, 0,75 *г* NH_4Cl и 63 *мл* спирта кипятят 30 мин. и получают этилацеталь **XXI**, выход 89%, т. кип. 142—143°/2 *мм*, n^{20} *D* 1,5312, d_4^{31} 1,2344. К р-ру Na-соли 2-меркапто-5-нитробензальдегида (из **XXI** и Na_2S) прибавляют $ClCH_2COOC_2H_5$ и выделяют 5-нитробензтиофенкарбоновую к-ту (**XXII**), выход 22—38%. Декарбоксилированием **XXII** получают **V**. 0,028 моля **V** в 100 *мл* спирта гидрируют над 0,5 *г* 5%-ного Pd/C и получают **I**. Из 0,015 *г-атома* Na в 50 *мл* спирта и 0,015 моля **III** и 4 *мл* аллилбромида (15 мин. кипячения) получают **XIII**, выход 93%. 0,027 моля диоксида **I** ацетилируют в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и выделяют диоксид **II**, выход 94%, т. пл. 225—226° (из сп.). Диоксид **II** получают также окислением **II** в 80 *мл* CH_3COOH 40 *мл* 30%-ной H_2O_2, выход 73%. 1 моль диоксида **I** гидрируют в 5 *мл* спирта над 0,2 *г* Pd/C 2 часа, выделяют диоксид 5-амино-2,3-дигидробензтиофена, выход 99%, т. пл. 147—147,5° (из сп.). Кипятят 15 мин. соль диазония (из 5 молей диоксида **I** и выделяют диоксид **III**, выход 31%, т. пл. 152—152,5° (из воды). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 46953. Т. К.

58048. **Исследование конденсированных серусодержащих гетероциклов. VIII. Синтез 1,2-(тиофено-2′,3′)-циклогептана и изучение замещения в ядре в условиях реакции Фриделя-Крафтса.** Каньян, Каньян (Contribution á l'étude des hétérocycles sonfrés condensés. VIII Synthèse du thioféno-2,3—1,2 cycloheptane et étude de sa substitution au moyen de la réaction de Friedel-Crafts. Cagniant Paul, Cagniant Denise m-me, Bull. Soc. chim. France, 1955, № 5, 680—686 (франц.)

Синтез 1,2-(5′-этилтиофено-2′,3′)-циклогептана (**I**) осуществлен по схеме: тиофен (**II**) → этиловый эфир δ-(тиенил-2)-δ-кетовалериановой к-ты(**III**)→δ-(тиенил-2)-δ-кетовалериановая к-та (**IV**) → δ-(тиенил-2)-валериановая к-та (**V**) → хлорангидрид **V** (**VI**) → 1,2-(2′,3′-тиофено)-циклогептанон-3 (**VII**) → 1,2-(тиофено-2′,3′)-циклогептан (**VIII**) → 1,2-(5′-ацетил-2′,3′-тиофено)-циклогептан (**IX**) → **I**. Образование **III** при действии на **II** хлорангидрида γ-карбэтоксимасляной к-ты сопровождается образованием *бис*-1,3-(тиеноил-2′)-пропана (**X**), что авторы объясняют наличием примеси дихлорангидрида глутаровой к-ты. Циклизация **VI** в **VII** происходит в р-ре CS_2 под действием $SnCl_4$. При проведении р-ции в C_6H_6 с $AlCl_3$ получаются с незначительным выходом **VII** и ω-(тиенил-2′)-валерофенон (**XI**). Конденсация **IX** с изатином (**XII**) приводит к образованию 1,2-[5′-(4″-карбоксихинолил-2″)-тиофено-2′,3′]-циклогептана (**XIII**), последний при декарбоксилировании дает 1,2-[5′-(хинолил-2″)-тиофено-2′,3′]-циклогептан (**XIV**). При действии на **I** CH_3COCl в присутствии $AlCl_3$ получают 1,2-(5′-этил-4′-ацетилтиофено-2′,3′)-циклогептан (**XV**), восстановление которого дает 1,2-(4′,5′-диэтилтиофено-2′,3′)-циклогептан (**XVI**). Взаимодействие **VIII** с хлорангидридом β-карбметоксипропионовой к-ты (**XVII**) приводит к 1,2-(5′-β-карбметоксипропионилтиофено-2′,3′)-циклогептану (**XVIII**), омыление которого дает 1,2-(5′-β-карбоксипропионилтиофено-2′,3′)-циклогептан (**XIX**). Для доказательства строения **I** осуществлен его синтез по схеме: 2-этилтиофен →этиловый эфир δ-(5-этилтиенил-2)-δ-кетовалериановой к-ты (**XX**) → δ-(5-этилтиенил-2)-δ-кетовалериановая к-та (**XXI**) → δ-(5-этилтиенил-2)-валериановая к-та (**XXII**) → хлорангидрид **XXII** (**XXIII**) → 1,2-(5′-этилтиофено-2′,3′)-циклогептанон-3 (**XXIV**) → **I**. Проведено сравнение кривых поглощения **VIII** и **I** в УФ, а также приведены кривые для ИК-спектра. **III** получен в условиях синтеза метилового эфира γ-(тиенил-2)-γ-кетомасляной к-ты (см. РЖХим, 1956, 39577) с выходом 75%; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 119,5—120,5°. При перегонке **III** выделен **X**, выход 5%, т. пл. 88,5° (из сп.); ДФГ, т. пл. 181°. **V** получена в условиях, описанных ранее (см. РЖХим, 1953, 351), выход 95%, т. кип. 181—182°/12 *мм*, т. пл. 41° (из петр. эф.); при действии $SOCl_2$ и C_5H_5N в эфирном р-ре **V** дает **VI**, т. кип. 125°/4 *мм*, 136°/9 *мм*, $n_D^{18,8}$ 1,5294; амид **V**, т. пл. 118° (из бзл.). К р-ру 50 *г* $SnCl_4$ в 0,5 *л* CS_2 приливают р-р 20 *г* **VI** в 1 *л* CS_2, перемешивают 10 час. и получают **VII**, выход 53%; семикарбазон, т. пл. 187° (из сп.); оксим, т. пл. 100—101° (из петр. эф.); ДФГ, т. пл. 233° (из сп. -бзл.). К р-ру 10 *г* **VI** в 250 *мл* C_6H_6 при —10° постепенно добавляют 10 *г* $AlCl_3$ и после обычной обработки получают 0,5 *г* **VII** и 0,1 *г* фракции с т. кип. 220—230°/12 *мм*; ДФГ, т. пл. 142° (из сп.). **VIII** получен в условиях, описанных ранее (см. ссылку выше), восстановлением **VII** по Кижнеру, выход 92%, т. кип. 99°/12,5 *мм*, $n_D^{17,5}$ 1,5540, $d_4^{16,2}$ 1,065; хлормеркупроизводное, т. разл. 196° (из сп.). Действие CH_3COCl на **VIII** CS_2 в присутствии $AlCl_3$ приводит к образованию **IX**, т. пл. 53—53,5° (из петр. эф.). т. кип. 174°/11,3 *мм*; семикарбазон, т. разл. 260° (из сп.); оксим, т. пл. 145—146° (бзл.-петр. эф.); ДФГ, т. разл. 241°. Р-р 0,97 *г* **IX** и 0,74 *г* **XII** в р-ре 0,5 *г* KOH в 2 *мл* воды и 20 *мл* спирта кипятят 36 час. и получают **XIII**, т. пл. 224° (разл.; из сп.). При перегонке **XIII** образуется **XIV**, т. пл. 112° (из сп.); пикрат, т. пл. 213° (разл.; из сп.). Восстановлением **IX** по Кижнеру получают **I**, выход 95%, т. кип. 121°/10 *мм*, $n_D^{21,2}$ 1,5390, $d_4^{21,2}$ 1,021. К р-ру CH_3COCl и **I** в CS_2 постепенно добавляют $AlCl_3$, оставляют на 3 часа и получают **XV**, выход 60%, т. кип. 178°/11,5 *мм*, n_D^{19} 1,5570, d_4^{19} 1,106; оксим, т. пл. 131° (из петр. эф.); ДФГ, т. пл. 147°. Восстановление **XV** по Кижнеру дает **XVI**, выход 84%, т. кип. 146°/11,6 *мм*, n_D^{16} 1,5461, $d_4^{18,8}$ 1,032. Из **VIII** и **XVII** по методу Фриделя — Крафтса получают **XVIII**, выход 72%, т. кип. 243°/11,8 *мм*, **XIX**, т. пл. 103° (бзл.-петр. эф.); семикарбазон **XIX**, т. пл. 220° (разл., из сп.). **XX** получен в условиях, описанных ранее (см ссылку выше), выход 88%, т. кип. 206,5/12,8 *мм*, т. пл. 42—42,5° (из петр. эф.); ДФГ, т. пл. 109—110° (из сп.) **XXII**, т. пл. 88,5—89° (бзл.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 222° (разл.; из сп.). Восстановлением

по Кижнеру из **XXI** получают **XXII**, выход 90%, т. кип. 197°/13,7 *мм*, т. пл. 45° (из петр. эф.), действием на эфирный р-р **XXII** $SOCl_2$ в присутствии C_6H_5N получают **XXIII**, выход 89%, т. кип. 146/7 *мм*, $n_D^{18,5}$ 1,5220; амид **XXII**, т. пл. 90,5° (из бзл.). К р-ру 23 *г* **XXIII** в 250 *мл* CS_2 при 0° постепенно добавляют р-р 26 *г* $SnCl_4$ в 100 *мл* CS_2, через 3 часа нагревают до ~20°, через 1 час выливают на лед с HCl и получают **XXIV**, выход 90%, т. кип. 170°/12,9, n_D^{20} 1,5668, $d_4^{21,2}$ 1,128; семикарбазон, т. пл. 191° (из сп.), ДФГ, т. пл. 184° (из сп.-бзл.). **I** получают при восстановлении **XVIV** по Кижнеру, выход 90%. Сообщение VII см. РЖХим, 1954, 35837. Л. К.

58049. Исследование конденсированных серусодержащих гетероциклов. IX. Галоидирование 4,5,6,7-тетрагидротионафтена и 2-метил-4,5,6,7-тетрагидротионафтена. Каньян, Каньян (Contribution à l'étude des hétérocycles soufrés condensés (**IX**). Halogénation du tétrahydro-4,5,6,7 thionaphtène et du méthyl-2 -tetrahydro-4,5,6,7-thionaphtène. Cagniant Paul, Cagniant Denise m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1252—1257 (франц.)

Бромированием 4,5,6,7-тетрагидротионафтена (**I**) N-бромсукцинимидом (**II**) и иодированием **I** J_2 в присутствии желтой HgO синтезированы 2-бром-(**III**) и 2-иод-(**IV**)-4,5,6,7-тетрагидротионафтены, причем не образуется тионафтена (комплекс с 2,4,7-тринитрофлуореном (**V**), т. пл. 132° (из абс. сп)). или 3-бормтионафтена (комплекс с **V**, т. пл. 130° (из абс. сп.)). Строение **III** и **IV** подтверждено их превращением в Mg-органич. соединения и далее в 4,5,6,7-тетрагидротионафтенкарбоновую-2 к-ту (**VI**). **III** не образует пикрата и комплексного соединения с **V** и не реагирует с Cu_2CN_2. Р-цией Mg-производного **IV** (**VII**) с ортомуравьиным эфиром (**VIII**) получен 2-формил-4,5,6,7-тетрагидротионафтен (**IX**); **IX** конденсирован в щел. среде с 2-нафтилацетонитрилом в β-[2-(4,5,6,7-тетрагидротионафтенил)]-α-(2′-нафтил)-акрилонитрил, т. пл. 180° (из бзл.-сп.) и восстановлен по Кижнеру в 2-метил-4,5,6,7-тетрагидротионафтен (**X**), выход 78%, т. кип. 102/14,5 *мм*, $n_D^{7,6}$ 1,5492, $d_4^{18,8}$ 1,050, превращенный обычным путем в 3-HgCl-производное, т. пл. 152°. Р цией **VII** с окисью этилена синтезировано 2-β-оксиэтилпроизводное (**XI**), бромированное в спирт. р-ре PBr_3 в присутствии пиридина в 2-β-бромэтилсоединение, т. кип. 165—170°/14 *мм*, которое нагреванием (6 час.) с KCN в ацетоне превращено с выходом 60% в соответствующий пропионитрил, т. кип. 167—170°/19 *мм*, гидролизованный в β-(4,5,6,7-тетрагидротионафтенил)-пропионовую-2к-ту (**XII**), т. кип. 220°/18 *мм*, т. пл. 86,5—87,5°. **XII** синтезирована также по Виллъгерод — Киндлеру (см, Dann O., Distler H., Ber. Chem. Ges., 1951, **84**, 423) из 2-пропионил-4,5,6,7-тетрагидротионафтена (**XIII**). т. кип. 177—178°/13 *мм*, т. пл. 33,5° (из петр. эф.) $n_D^{23,6}$ 1,5689, d_4^{25} 1,121; семикарбазон, т. пл. 259° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 251° (из бзл.-сп.); **XIII** восстановлен по Кижнеру в 2-пропил-4,5,6,7-тетрагидротионафтен, выход 90%, т. кип. 143°/19,7 *мм*, n_D^{20} 1,5310, $d_4^{21,7}$ 1,001, превращенный в 3-$HgCl_2$производное, т. пл. 134° (из водн. сп.), и конденсирован кипячением (48 час.) с изатином в 3-метил-2-[2′-(4′,5′,6′,7′-тетрагидротионафтенил)]-цинхониновую к-ту, выход 90%, т. пл. 255° (из сп.), декарбоксилированную в 3-метил-2-[2′-(4′,5′,6′,7′-тетрагидротионафтенил)]-хинолин, т. пл. 138,5—139° (из сп.); пикрат, т. пл. 194° (из сп.). **X** синтезирован также конденсацией 2-метилтиофена с метиловым эфиром монохлорангидрида янтарной к-ты в CS_1 в присутствии $AlCl_3$ в метиловый эфир β-(5-метил-2-теноил)-пропионовой к-ты, выход 91%, т. кип. 184°/15 *мм*, т. пл. 46,5° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 165° (из бзл.-сп.), гидролизованный в к-ту, т. пл. 109° (из бзл.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 250°, восстановленную в γ-(5-метил-2-тиенил)-масляную к-ту, т. кип. 189°/18 *мм*, т. пл. 36° (из петр. эф.); амид, т. пл. 87,5° (из бзл.-петр. эф.), хлорангидрид которой (т. кип. 125°/7,5 *мм*, $n_D^{18,3}$ 1,5310) циклизован в присутствии $SnCl_4$ в 2-метил-4-кето-4,5,6,7-тетрагидротионафтен (**XIV**), т. кип. 148°/12 *мм*, т. пл. 28,5° (из петр. эф.), $n_D^{18,6}$ 1,5794, $d_4^{18,2}$ 1,176; семикарбазон, т. пл. 254° (из сп.); оксим, т. пл. 101° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 284° (из бзл.-сп.); кетазин, т. пл. 207°. **XIV** превращен по Кижнеру в **X**. Конденсацией **XIV** с изатином получен 1,2-дигидро-(5′-метил-2′,3′-тиофено) 3,4-карбокси-9-акридин, т. пл. 328° (разл.)-декарбоксилированный в 1,2-дигидро-(5′-метил-2′,3′-тиофено)-3,4-акридин, т. пл. 140° (из водн. сп.); пикрат- т. пл. 245° (из сп.). При иодировании **X** в описанных выше условиях получают очень быстро осмоляющееся в-во, т. кип. 146—150°. Попытка бромирования и хлорметилирования **X** также не увенчалась успехом. Приведены кривые УФ-спектров **X** и 2-этил-4,5,6,7-тетрагидротионафтена и ИК-спектр **X** в CS_2. К р-ру 15 *г* **I** в 150 *мл* CCl_4 добавляют 18 *г* 95%-ного **II**, смесь кипятят 1 час, отделяют при 0° сукцинимид, отгоняют р-ритель и получают **III**, выход 60%, т. кип. 136°/14 *мм*, $n_D^{19,4}$ 1,6119, $d_4^{20,2}$ 1,490. К 1,4 *г* Mg в смеси 25 *мл* эфира с 1 *мл* C_2H_5Br приливают по каплям р-р 10 *г* **III** в 50 *мл* эфира, кипятят 1,5 часа, добавляют при 0° твердую CO_2 и получают **VI**, т. пл. 184°; амид, т. пл. 155,5°. К охлажд. до 0° р-ру 28 *г* **I** в 40 *мл* C_6H_6 постепенно добавляют 54 *г* J и 40 *г* желтой HgO, размешивают 2 часа при 20°, р-р промывают 3%-ным $N_2S_2O_3$, перегоняют и получают **IV**, выход 90%, т. кип. 132°/5 *мм*, т. пл. 50,5°(из сп.). К 2,6 *г* Mg в смеси эфира с 1 *мл* C_2H_5Br приливают р-р 26 *г* **IV** в 100 *мл* эфира, слегка нагревают, после окончания р-ции кипятят 2 часа, добавляют 150 *мл* толуола, отгоняют эфир и добавляют р-р 15 *г* **VIII** в 50 *мл* толуола; по окончании р-ции добавляют HCl со льдом, органич. слой размешивают 15 мин. с 200 *мл* HCl, нагревают при 40°, отгоняют р-ритель, перегоняют и получают **IX**, выход 60%, т. кип. 127—128°/5 *мм*, $n_D^{20,6}$ 1,5888, $d_4^{21,5}$ 1,115 семикарбазон, т. пл. 264° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 254° (разл.; из бзл.). К **VII**, полученному из 26 *г* **IV**, в конце р-ции (см. выше) приливают 100 *мл* C_6H_6, затем при 0° постепенно добавляют р-р 6 *г* окиси этилена в 50 *мл* C_6H_6, смесь оставляют на 2 часа при 20°, отгоняют эфир и обычным путем получают **XI**, выход 60%, т. кип. 178—180°/20 *мм*, n_D^{152} 1,5620, $d_4^{15,6}$ 1,146; фенилуретан, т. пл. 127,5—128° (из бзл.-петр. эф.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 163° (из бзл.-петр. эф.). Д. В.

58050. О синтезе производных Δ^1-пирролина. Часть 1. Гхош, Датта (On the synthesis of Δ^1-pyrrolline derivatives. Part I. Ghosh T. N., Dutta Saktipada). J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № **11**, 719—727 (англ.)

Найдено, что α-ацетамидокетоны, реагируя с $CNCH_2COOC_2H_5$ (**I**) или $CNCH_2CONH_2$ (**II**) в присутствии NH_3, образуют циклич. соединения, которым, вероятно, может быть приписано строение производных пирролина (**III**). Механизм р-ции выражен схемой: $RCH_2CH(NHCOCH_3)COCH_3$ (**IV**) + NH_3 → $[RCH_2CH(NHCOCH_3)C(OH)(NH_2)CH_3]$ (**V**); **V** + **II** → $[RCH_2CH(NHCOCH_3)C(NH_2)(CH_3)CH(CN)CONH_2]$ → **III**. Смесь 10 *г* C_6H_5

$CH_2CH(NHCOCH_3)COCH_3$, 12 *г* **I** и 55 *мл* абс. спирта, насыщ. NH_3 при 0°, выдерживают 96 час. при < 0° и удаляют спирт; получают **III** ($R = C_6H_5$), т. пл. 139—140° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 178—180°; 4-бензилиденаминопроизводное, т. пл. 210—211° (из сп.); 4-ацетиламинопроизводное (**VI**), т. пл. 261-262° (из сп.-CH_3COOH); образует неустойчивый хлоргидрат; 4-аллилтиокарбамидопроизводное, т. пл. 161-162° (из сп.). Аналогично получены: **III** ($R = n$-$NO_2C_6H_4$), т. пл. 213—214° (разл., из сп.); пикрат, т. пл. 187—188° (из сп.); 4-ацетиламинопроизводное, т. пл. 253—254° (из лед. CH_3COOH); 4-аллилтиокарбамидопроизводное, т. пл. > 300° (из сп.) и **III** ($R = n$-ClC_6H_4) (**IIIa**), т. пл. 191—192° (из сп.); пикрат, т. пл. 181—182° (из сп.); 4-ацетиланинопроизводное, т. пл. 252° (из сп.—CH_3COOH); 4-амилтиокарбамидопроизводное, т. пл. 174° (из сп.).

NH_2 — CN
CH_3 — $CONH_2$
RCH_2
XII

Необходимый для синтеза **IIIa** (α-ацетамидо-β-*n*-хлорфенил) - этилметилкетон (**VII**) получен следующим образом. К 35 *г* *n*-хлортолуола и 0,2 *г* перекиси бензоила в 35 *мл* CCl_4 при 79—80° прибавляют по каплям за 3 часа р-р 55 *г* Br_2 в 35 *мл* CCl_4, нагревают еще 7 час.; после обычной обработки получают 48 *г* *n*-хлорбензилбромида (**VIII**), т. пл. 51°. К р-ру C_2H_5ONa (из 6,4 *г* Na и 150 *мл* спирта) прибавляют 60 *г* этилового эфира ацетамидомалоновой к-ты и 55 *г* **VIII**, смесь кипятят 12 час., охлаждают; получают 70 *г* этилового эфира (**IX**) α-карбэтокси-α-ацетамидо-β-*n*-хлорфенилпропионовой к-ты (**X**), т. пл. 143—144° (из сп.). 70 *г* **IX** и 340 *мл* 10%-ного NaOH нагревают 4 часа при ~100°; после обычной обработки получают 45 *г* **X**, т. пл. 113—115° (разл., из водн. сп.). 40 *г* **X** и 150 *мл* воды кипятят 3 часа; получают 24 *г* α-ацетамидо-β-*n*-хлорфенилпропионовой к-ты (**XI**) т. пл. 184° (из воды). 25 г. **XI**, 96 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 75 *мл* пиридина нагревают 5 час. при ~100°, отгоняют с паром, выпавший осадок промывают р-ром $NaHCO_3$, получают 14 *г* **VII**, т. пл. 119—120° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 237—238° (из сп.). Строение **III** подтверждено превращением **VI** при действии PCl_3 в 2,4-диметил-3,3-дициан-4-ацетамидо-5-бензил-Δ^1-пирролин (**XII**), т. пл. 202—203° (из сп.); **XII** при действии C_2H_5ONa в спирте образует полимер с т. пл. 338—340° (из сп.). β-фенилэтилметилкетон (**XIII**), подобно другим кетонам и в отличие от **IV**, образует при взаимодействии с **I** в присутствии NH_3 замещ. имид глутаровой к-ты. Смесь 30 *г* **XIII**, 46 *г* **I** и 140 *мл* спирта, насыщ. NH_3 при 0°, выдерживают 96 час. при т-ре < 0°; выпавший осадок растворяют в воде, подкисляют HCl (к-той); получают имид α, α'-дициан-β-метил-β-(2-фенил)-этилглутаровой к-ты, т. пл. 224° (из сп.). Приведен УФ-спектр **III**. А. Г.

58051. Поиски новых спазмолитических препаратов. Часть VII. Г х о ш, Д а т т а (Search for new antispasmodics. Part VII. G h o s h T. N., D u t t a S a k t i p a d a), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 12, 791—796 (англ.)

При попытках получения производных изохинолина конденсацией $CNCH_2COOC_2H_5$ (**I**) с ω-ацетаминоацетофеноном (**II**) (в статье ошибочно назван ω-ацетамидобензофенон (*Прим. ред.*) или с α-ацетоамино-β-фенилэтилметилкетоном (**III**) получены соответственно 4-фенил—(**IV**) и 4-метил-5-бензил-(**V**)-1-ацетил-2-кето-3-циано-3-пирролины. **IV** не образует карбонильных производных, гидролизуется при кипячении 8 час. с 70%-ным р-ром H_2SO_4 в 1-ацетил-2-кето-3-карбокси-4-фенил-3-пирролин, т. пл. 236-238° (из CH_3COOH) и деацетилируется 10%-ным р-ром NaOH при 20° в 2-кето-3-циано-4-фенил-3-пирролин, т. пл. 210—211° (из сп.). **V** также деацитилируется в аналогичных условиях в 2-кето-3-циано-4-метил-5-бензил-3-пирролин, т. пл. 175—176° (из сп.). Предположено, что образованию **IV** и **V** предшествует образование этиловых эфиров α-циано-β-фенил-γ-ацетаминокротоновой к-ты или α-циано-β-метил-γ-ацетамидо-γ-бензилкротоновой к-ты. Постепенным бромированием 25 *г* *o*-метоксиаллилбензола (**VI**) в 30 *мл* $CHCl_3$ р-ром 25 *г* Br_2 в 30 *мл* $CHCl_3$ получен 2,3-дибром-1-(*o*-метоксифенил)-пропан, выход 28 *г*, т. кип. 178—180°/6 *мм*, 28 *г* которого в 30 *мл* эфира 15-дневной р-цией с холодным р-ром 35 *г* $NH(C_2H_5)_2$ в 30 *мл* эфира превращены в 1-(*o*-метоксифенил)-3-диэтиламинопропен-1, выход 12 г, т. кип. 167—170°/10 *мм*, пикрат, т. пл. 110—112° (из сп.). Смесь 14 *г* **II** (или 15 *г* **III**), 10 *г* **I**, 7,5 *г* CH_3COONH_4, 30 *мл* CH_3COOH и 100 *мл* C_6H_6 кипятят ~5 час., отделяя воду, оставляют на ночь и получают **IV**, выход 8 *г*, т. пл. 214—216° (из CH_3COOH), или **V**, выход 7 *г*, т. пл. 125—126° (из водн. сп.). К охлажд. р-ру CH_3ONa (из 3,1 *г* Na в 60 *мл* CH_3OH) добавляют 17 *г* *o*-оксиаллилбензола, затем 20 *г* CH_3J, оставляют на 1 час, кипятят 12 час., добавляя каждые 2 часа по 3 *г* CH_3J, отгоняют CH_3OH, добавляют воду и извлекают эфиром **VI**, выход 15,2 *г*, т. кип. 98—100°/5—6 *мм*. Часть VI, см. РЖХим, 1955, 42952. Д. В.

58052. Изучение антельминтиков. I. Синтез производных α,β-дикарбоксипиррола (I). Я м а м о т о, Х а т т о р и, К а р и ё н э (駆虫薬の研究・第1報・ピロール― α,β-ジカルボン酸誘導體の合成・その・山元清嗣，服部哲也，刈米和夫），薬學雑誌， Якугаку дзасси J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1219—1221 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 4-метил-5-R-пирролдикарбоновые-2,3 к-ты (**I**). При р-ции α-аминокислот с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (95—98°, 7 час) получены соединения общей ф-лы $CH_3COCHRNHCOCH_3$ (**II**), омыление которых приводит к $CH_3COCHRNH_2 \cdot HCl$; последние при р-ции с $C_2H_5OOCCH_2COCOOC_2H_5$ дают 4-метил-5-R-3-карбэтоксипирролкарбоновые-2 к-ты (**III**), которые превращают в **I** действием KOH. Ниже перечисляются R, кол-ва аминокислоты, $(CH_3CO)_2O$ и пиридина в молях, выход **II** в %, т. кип. в °C, т. пл. **III** и т. пл. (разл.) **I** в °C: $(CH_3)_2CH$, 0,1, 0,5, 0,48, 30, 104—108/3 *мм*, 173, 180; $(CH_3)_2CHCH_2$, 0,082, 0,39, 0,38, 71,5, 120—122/3 *мм*, 169, 198; $CH_3S - CH_2CH_2$, 0,06, 0,28, 0,27, 83, 160—170/3 *мм*, 164, 178; фенил, 0,1, 0,75, 0,63, (5 час.), 78, —, т. пл. 99° 215, 236; HN — CH = N—CH = CCH₂ —, 0,048, 0,68, 0,63, (2 часа), —, —, 202 (разл.), 240 (моногидрат). Т. А.

58053. Изучение антельминтиков. II. Синтез производных α,β-дикарбоксипиррола (2). Я м а м о т о, К а р и ё н э (駆虫薬の研究. 第2報. ピロール-α,β-ジカルボン酸誘導體の合成. その 2 山元清嗣，刈米和夫) 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1222—1225 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 4-R'-5-R-пирролдикарбоновые-2,3 к-ты (**I**) и 4-R'-5-R-3-карбэтоксипирролкарбоновые-2 к-ты (**II**). Аминокислоту (DL-форма) нагревают 3 часа при 140—150° с ангидридом к-ты в пиридине, получают соединения общей ф-лы R'COCHRNHCOR' (**III**), которые превращают (см. сообщение I РЖХим,) в **II** и затем в **I**. Далее перечисляются R, R', ангидрид, кол-ва ангидрида, аминокислоты, и пиридина в молях, выход **III** в %, т. кип. и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C, т. пл. **I**(разл.) и т. пл. **II** в °C: $(CH_3)_2CHCH_2$ (**IV**), C_2H_5, пропионовый, 0,4, 0,06, 0,4 (135—140°, 2 часа), 50, 119—121/3 *мм*, 155, 184, 119; **IV**, C_3H_7, масляный (**V**), 0,63, 0,06, 0,6, 59, 140—145/4 *мм*, 145, 183, 125; **IV**, $(CH_3)_2CH$, изомасляный, 0,27, 0,04, 0,27 моля β-пиколина, 16,5, 128—135/4 *мм*, —, —, 129; CH_3, C_3H_7, **V**, 0,8, 0,1, 0,8, 54, 135—150/5 *мм*, 156, 182, 162; $(CH_3)_2CH$, C_3H_7, **V**, 0,27, 0,04, 0,27 моля β-пиколина, 9,6, 115—118/3 *мм*, —, 174, 177; CH_3,

фенил, бензойный (VI), 0,3, 0,068, 0,3 (130—135°, 2,5 часа), 41, т. пл. 100°, —, 234, 180, IV, фенил, VI, 0,5, 0,1, 0,5 (130—135°, 3 часа), 24, т. пл. 111°, —, 214, 201. При р-ции 0,175 моля VI с 0,035 моля DL-фениламиноуксусной к-ты в 0,16 моля пиридина (130—140°, 3 часа) образуется 2,4,5-трифенилоксазол, выход 25%, т. пл. 114°, который при нагревании с конц. HBr дает бромгидрат α-амино-α-фенилацетофенона, превращаемый в I и II (R=R′=фенил), т-ра плавления соответственно 231° (разл.) и 191°. Т. А.

58054. Изучение антельминтиков. III. Синтез производных α,β-дикарбоксипиррола (3). Я м а м о т о, Ц у д з и и (驅虫藥の研究. 第3報. ピロｌル-α, β-ジカルボン酸誘導體の合成. その 3. 山元清嗣, 辻井宏吉), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1226—1228 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 5-*n*-оксибензил-4-R-пирролдикарбоновые-2,3 к-ты (I) по схеме: L-тирозин + $(RCO)_2O$ → → *n*-$RCOOC_6H_4CH_2CH(COR)NHCOR$ (II). II + HCl → *n*-$HOC_6H_4CH_2CH(COR)NH_2 \cdot HCl$, которые с Na-производным $C_2H_5COOCH_2COCOOC_2H_5$ дают 5-*n*-оксибензил-4-R-3-карбэтоксипирролкарбоновые-2 к-ты (III). Омыление III (KOH) приводит к I (ср. пред. реф). Ниже перечисляются R, кол-во L-тирозина в *г*, выход в *г* и т. пл. в °C для II и III, т. пл. I в °C: CH_3, 6, —, 123, 3, 225 (разл.), 172 (разл.); C_2H_5, 8, 9, 98, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 171°, 2,5, 217 (разл.), 171 (разл.); C_3H_7, 11, 12, 95, —, 192, 157 (разл.). При р-ции 1 *г* 1,2-$(OH)_2C_6H_3 \cdot COCH_2NH_2HCl$ с 5 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ получают этиловый эфир 4-(2,4-диоксифенил)-2-метилпирролкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 179° (разл.). Т. А.

58055. Синтезы с помощью 3,4-диоксопирролизидина Сообщение IV. М и х е л ь, Ф л и ч (Synthesen mit 3,4-dioxopyrrolizidin (IV Mitteil.) M i c h e e l F r i t z, F l i t s c h W i l h e l m), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 129—132 (нем.)

При р-ции 3,4-диоксопирролизидина (I) с Mg-органич. соединениями происходит размыкание одного из колец, I, а не образование соответствующих I двухтретичных карбинолов, как сообщалось ранее (РЖХим, 1955, 483). Такое течение р-ции подтверждается как УФ- и ИК-спектрами получаемых соединений, так и хим. путем. Нагревание I с р-ром NaOH приводит к полулактаму γ-аминопимелиновой к-ты (II); при взаимодействии I с насыщ. р-ром NH_3 в CH_3OH образуется амид II (III); при действии спирт. HCl I превращается в этиловый эфир II (IV). При р-ции IV с C_2H_5MgBr, C_6H_5MgBr или $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ образуются соответственно диэтил-(β-(5-оксопирролидил-2)-этил)-карбинол (V), дифенил-(β-(5-оксопирролидил-2)-этил)-карбинол (VI) или бисфенилэтинил-(β-(-5-оксопирролидил-2)-этил)-карбинол (VII). CO-группа в V, VI или VII не реагирует с реактивом Гриньяра. При действии 1 моля C_6H_5MgBr или $C_6C_5CH_2MgBr$ на I образуются 1-фенил-3-(5-оксопирролидил-2)-пропанон-1 (VIII) или 1-бензил-3-(5-оксопирролидил-2)-пропанон-1. VIII при р-ции с C_6H_5MgBr превращается в VI. Восстановление V или VI действием $LiAlH_2$ приводит к 1,1-диэтил-3-(пирролидил-2)-пропанолу-1 (IX) или соответственно 1,1-дифенил-3-(пирролидил-2)-пропанолу-1 (X). VI при кипячении со смесью CH_3COOH и HCl (к-ты) превращается в 3-амино-6,6-дифенилгексен-5-карбоновую-1 к-ту (XI). Р-р 140 *мг* I и 100 *мг* NaOH в 5 *мл* воды кипятят 1 час, фильтруют через ионообменную смолу типа Lewatit S 100 и упаривают в вакууме; выход II 90%, т. пл. 123,5° (из *н*-C_4H_9OH). 500 *мг* I в 15 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH кипятят 20 мин., упаривают в вакууме, получают III, выход 91%, т. пл. 173° (из *н*-C_4H OH). Смесь 1 *г* I, 100 *мг* ионообменной смолы типа Lewatit S 100, 500 *мг* $CaSO_4$ и 10 *мл* абс. спирта кипятят 5 час. и фильтрат упаривают, выход IV 52%, т. пл. 61° (из CCl_4-петр. эф.). К р-ру $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ (из 1,46 *г* Mg, 6,4 *г* C_2H_5Br и 6,2 *г* $C_6H_5C{\equiv}CH$) прибавляют р-р 2,5 *г* IV в 20 *мл* C_6H_6, кипятят 10 мин. и обрабатывают, как обычно, выход VII 90%, т. пл. 175°; V и VI получают аналогично. К р-ру 1 *г* I в 50 *мл* анизола при энергичном перемешивании постепенно добавляют р-р C_6H_5MgBr (из 1,5 *г* C_6H_5Br), кипятят 10 мин., разлагают 10%-ной H_2SO_4; продукт р-ции растворяют в спирте и дробно осаждают эфиром; сначала выделяется I, затем 116 *мг* VIII, т. пл. 114° (из сп.-эф.). 2 *г* V в 20 *мл* эфира кипятят с р-ром 1,2 *г* $LiAlH_4$ в эфире. Получают IX, выход 90%; пикрат, т. пл. 124° (из водн. сп.). При восстановлении 1,2 *г* VI действием $LiAlH_4$ получают X, выход 79%, т. пл. 154° (из эф.-петр. эф.). Смесь 250 *мг* VI, 4 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* конц. HCl кипятят 8 час., приливают 30 *мл* воды, добавляют 4 н. NaOH до pH 6, получают XI, выход 54,5%, т. пл. 181° (из CH_3COOH-вода). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 22451. Г. Ш.

58056. Исследование в области соединений, содержащих трехчленное окисное кольцо. XV. Изучение реакции взаимодействия этилового эфира β-метил-β-пропилглицидной кислоты с анилином. М а р т ы н о в В. Ф., К а с т р о н Я. А. Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 63—65

При кипячении (30 час.) 34 *г* этилового эфира β-метил-β-пропилглицидной к-ты (I) с 55 *г* анилина образуется этиловый эфир α-окси-β-анилинoизоэнантовой к-ты, выход 30%, т. кип. 144—148°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5258, d_4^{20} 1,0643, строение которой подтверждается выделением CO при нагревании (100—105°) с конц. H_2SO_4 (РЖХим, 1956, 39666) и образованием (в результате ретропинаколиновой перегруппировки и перемещения C_3H_7-группы) 2-метил-3-пропилиндола, выход 42%, т. кип. 127—128°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5778, d_4^{20} 1,0163; пикрат, т. пл. 133—134°. I, выход 57%, т. кип. 96—97°/112 *мм*, синтезирован взаимодействием метилпропилкетона с $ClCH_2COOC_2H_5$ в присутствии C_6H_5ONa. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 19269. Д. В.

58057. Хинонимиды. XXXVII. Превращение *n*-хинондиимидов в индолы. А д а м с, С а м ю э л с (Quinone imides. XXXVII. Conversion of p-quinone diimides to indoles. A d a m s R o g e r, S a m u e l s W i l l i a m P., J r.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5375—5382 (англ.)

Присоединением β-дикетонов (I) (ацетилацетона, бензоилацетона, дибензоилметана) или β-кетоэфиров

III R′ = R″ = H, а R = $CH(COCH_3)_2$, б R = $CH(COCH_3)COC_6H_5$ в R = $CH(COC_6H_5)_2$, г R = $CH(COCH_3)COOC_2C_5$, д R = $CH(COC_6H_5)COOC_2H_5$, е R = $CO(CH_2)_3CHCOOC_2H_5$ (цикл), ж R = $CO(CH_2)_4CHCOOC_2H_5$ (цикл); з R = $COCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2-CH-COOC_2H_5$ (цикл); IV R′ = CON_3, R″ = H; R = $CH(COCH_3)_2$ V R′ = $SO_2C_6H_5$, R″ = H, R = $CH(COCH_3)_2$; VI R′ = Cl, R″ = H, а R = $CH(COCH_3)_2$, б R = $CH(COC_6H_5)_2$, в R = $CH(COC_6H_5)COOC_2H_5$, г R = $CO(CH_2)_3CHCOOC_2H_5$ (цикл), д R = $CO(CH_2)_4CH-COOC_2H_5$ (цикл), е R = $COCH_2CH(CH_3)-(CH_2)_2-CHCOOC_2H_5$ (цикл); VII R′ = R″ = Cl, а R = $CH(COCH_3)_2$, б R = $CH(COC_6H_5)COOC_2H_5$, VIII а R = $CH(COCH_3)_2$, б R = $CH(COCH_3)COOC_2H_5$, в R = $CH(COC_6H_5)COOC_2H_5$.

$NHSO_2N(CH_3)_2$ — R′, R″, R — $NHSO_2N(CH_3)_2$ III-VII; $NHSO_2N(CH_3)_2$ — R — $NHSO_2N(CH_3)_2$ VIII

(этиловых эфиров ацетоуксусной, бензоилуксусной, циклопентанон-2-карбоновой, циклогексанон-2-карбоновой или 5-метилциклогексанон-2-карбоновой к-т) к *бис*-диметиламиносульфонилиминам (II) *п*-хинона (а), 2-азидо-(б), 2-бензолсульфо-(в), 2-хлор-(г), 2,3-дихлор-(д)-*п*-хинонов или 1,4-нафтохинона-(е) получены аддукты (**IIIа—з, IV, V, VIа—е, VIIа, б, VIII а—в**). Этиловые эфиры *н*-бутил- и *α*-хлорацетоуксусных к-т и метилмалоновой к-ты не образуют аналогичных аддуктов, с 3-этилпентандионом-2,4 получено некристаллизующееся в-во; 2,5-дихлорпроизводное **IIа** также не образует аддуктов с **I**. **IIIа, б, г,** кипячением (4, 4 и 24 часа) с избытком 22%-ной HCl превращены в 2-метил-5-аминоиндол (**IX**), выход 86,5—87%, т. пл. 157—159°, ацетильное производное, т. пл. 159—160,5° (из бзл.-сп.); **IIIд, V, VIа** и **VIIа, б** — в производные 5-аминоиндола (указан заместитель, продолжительность кипячения в час., выход в %, т. пл. в °С): 2-фенил-(**X**), (из бзл.-сп.), 7,88, 5, 231,5—233, ацетильное производное, т. пл. 214,5-215,5°; 6(?)-бензолсульфо-2-метил, 20, 55, 188,5—190; 6(?)-хлор-2-метил-, 12, 71, 196—197 (из бзл.); 6,7-дихлор-2-метил-, 4, 83,5, 195,5—197,5; 6,7-дихлор-2-фенил-, 89, 55, 176—178, соответственно; **IIIж, з** — в 6-амино-(12, 79, 152—154) и 6-амино-3-метил- (4, 86,5, 173—175)-1,2,3,4-тетрагидрокарбазолы; **IIIе** — в 7-диметиламиносульфониламино-4-диметиламиносульфонилциклопента-(**в**)-индол, 24, 63, 160—163 (из сп.); **VIб** — в 3-бензоил-6(?)-хлор-5-диметиламиносульфониламино- 1- диметиламиносульфонил-2-фенилиндол, 24, 88, 174—177 [(из бзл.-циклогексана (**XI**)]; **VIв** — в этиловый эфир 6(?)-хлор-5-диметиламиносульфониламино-1-диметиламиносульфонил-2-фенилиндолкарбоновой-3 к-ты, 17, 84, 160—162 (из сп.). **IIIа** действием конц. H_2SO_4 24 часа при 20° циклизован в 3-ацетил-2-метил-5-диметиламиносульфониламиноиндол (**XII**), выход 91%, т. пл. 240,5 — 242,5° (из сп.); аналогично из **IIIв, д** и **VIа, в** получены (указаны выход в % и т. пл. в °С): 3-бензоил-2-фенил-(100, 237-239 (из бзл.-сп.)); 2-фенил-(34,2, 204,5—206,5 (из сп.)); 3-ацетил-6(?)-хлор-2-метил-(74, 240—243) (из ацетона-бзл.)); 6(?)-хлор-2-фенил-(70, 206,5—208,5) (из бзл.-**XI**)-5-диметиламиносульфониламиноиндолы; из **IIIе** и **VIг** — этиловые эфиры $\Delta^{3(3a)}$-дегидро-3а,8б-дигидро-7-диметиламиносульфониламино-4-диметиламиносульфонилциклопента-(**в**)-индолкарбоновой к-ты, выход 90%, т. пл. 187,5—189° (из сп.), и ее 6(?)-хлорпроизводного, выход 70%, т. пл. 135,5—137,5° (из сп.); из **VIIIа** — 3-ацетил-5-диметилсульфамидоамино-2-метил-3-бенз-(д)-индол, выход 93%, т. пл. 234,5—237° (из сп.). При циклизации H_2SO_4 жидкого аддукта диэтилового эфира β-кетоглутаровой к-ты и **IIа** получена 3-карбэтокси-5-диметиламиносульфониламиноиндолуксусная-2 к-та, выход 54%, т. пл. 194,5—197° (из ацетона-бзл.). Строение **XII** доказано гидролизом 22%-ной HCl в **IX**, выход 42,5% и 5-диметиламиносулфониламино-2-метилиндол, выход 55%, т. пл. 176—178,6° (из бзл.-**XI**); а также восстановлением $LiAlH_4$ в эфире в 5-диметиламиносульфониламино-3-этил-2-метилиндол, выход 97%, т. пл. 152—153° (из бзл.-**XI**). гидролизованный HCl в 5-амино-3-этил-2-метилиндол, т. пл. 146—148°, т. возг. 150°/8 *мм*, полученный также гидролизом 22%-ной HCl аддукта **IIа** и 3-этилпентандиона-2,4. **IIа** циклизуется также при нагревании (20 мин., 90—100°) с 5%-ным р-ром NaOH, причем образуется 5-диметиламиносульфониламино-1-диметилсульфонил-2-метилиндол, выход 58%, т. пл. 95,5—97,5° (из этилацетата (**XIII**)-**XI**), гидролизующийся при кипячении (11 час.) с 22%-ной HCl в **IX**. Строение синтезированных в-в подтверждено исследованием ИК- и УФ-спектров. К суспензии 0,5 *г* **IIа** в 25 *мл* CH_3COOH добавляют 0,51 *г* азида-Na в 2 *мл* воды, смесь оставляют на 36 час., упаривают, приливают 100 *мл* воды и отделяют 2-азидо-*п*-фенилен-*бис*-диметиламиносульфониламин (**XIV**), выход 72,7%, т. пл. 152—153° (разл., из петр. эф.-хлф.). К суспензии 0,095 *г* **XIV** в 2 *мл* CH_3COOH добавляют 0,12 *г* $(CH_3COO)_4Pb$, через 30 мин. приливают 0,5 *мл* этиленгликоля и получают **IIб**, выход 95%, т. пл. 120—122° (разл., из **XI—XIII**). К 0,81 *г* 2-бензолсульфонил-*п*-фенилен-*бис*-диметиламиносульфониламина в 5 *мл* CH_3COOH добавляют 0,8 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ и через 2 часа отделяют **IIв**, выход 96,5%, т. пл. 175—177° (разл., из бзл.-**XI**). Аналогично получают **IIд**, выход 100%, т. пл. 182,5—184,5 (разл., из хлф.-CCl_4), 2,5-изомер **IIд**, т. пл. 189,5—191,5° (разл., из $CHCl_3$-CCl_4) и **IIе**, выход 91,5%, т. пл. 205—206° (из хлф.-CCl_4). К конц. р-ру 1 *г* **IIа—г** в диоксане добавляют 1,1 моля **I** (или **Iа**) и 0,04 *г* CH_3ONa, затем 6 капель лед. CH_3COOH, продукт выливают в 0,3*л* воды и получают **III** (указаны выход в % и т. пл. в °С): **а**, 100, 197,5—198,5 (из **XIII**); **б**, 100, 173—175 (из **XI—XIII**), **в**, 97, 196,5—198 (из сп); **г**, 98, 149,5—151,5 (из хлф.-**XI**); **д**, 100, 128—130 (из сп.); **е**. 94, 155—156 (из хлф.-**XI**); **ж**, 98, 143—145 (из бзл.-**XI**); **з**, 100, 160—162 (из бзл.-**XI**); **IV**, 97,5, 140—171 (из **XIII**); **V**, 90, 187—188,5 (из бзл.-**XI**); **VIа**, 98, 203,5—205,5 (из **XIII**); **б**,100, 193,5—195,5 (из **XI—XIII**); **в**, 74, 176—178 (из **XI—XIII**); **г**, 97, 153—156 (из **XI—XIII**); **д**, 97,5, 147—148 (из **XI—XIII**); **е**, 95, 185,5—187,5 (из **XI—XIII**); **VIIа**, 90, 143—145 (из **XI—XIII**); **б**, 100, 200,5—201,5 (из **XI—XIII**) и **VIIIа**, 100, 195,5—197,5 (из **XI—XIII**); **б**, 79, 139—141 (из **XI—XIII**); **в**, 99, 206—207 (из сп.). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1956, 6775. Д. В.

58058. Хинонимиды. XXXVIII. Аддукты диметансульфонилимида *п*-хинона и продукты их гидролиза. Адамс, Самюэлс (Quinone imides XXXVIII. Adducts of *p*-quinonedimethanesulfonimide and their hydrolysis products. Adams Roger, Samuels William P., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5383—5385 (англ.)

Чередующимися присоединениями HCl и окислением образующихся аддуктов диметансульфонилимид *п*-хинона (**I**) превращен в моно-(а), 2, х-ди-(б), 2,3,5-три-(в) и 2,3,5,6-тетра-(г)-хлор-*п*-фенилендиметансульфониламины (**IIа—г**); получены также продукты присоединений к **I** бензолсульфоновой к-ты, тиофенола и бензилмеркаптана: 2-бензолсульфонил-(д), 2-фенилмеркапто-(е) и 2-бензилмеркапто-(ж) производные **II** (д—ж). Каталитич. восстановлением 2-амино-5-нитроанизола (**III**) и р-цией образующегося диамина с метансульфонилхлоридом синтезирован 2-метокси-*п*-фенилендиметансульфониламин (**IIз**). Присоединением к **I** *α*-ацетоксибутадиена (**IV**) или ацетонилацетона (**V**) получены соответственно 1,4-нафтилендиметансульфониламин (**VI**) и 3-(2,5-диметансульфониламинофенил)-пентадиенон-2,4 (**VII**). **II** и **IIа** гидролизованы 50%-ной H_2SO_4 в *п*-фенилен- и 2-хлор-*п*-фенилендиамины с выходом 51 и 63% соответственно; 22,5%-ная HCl не гидролизует **II** и **IIа**, а при их гидролизе HBr образуются смеси, загрязненные продуктами бромирования. **IIд** легко также гидролизован 50%-ной H_2SO_4 в 2-бензолсульфонил-*п*-фенилендиамин, выход 75%, т. пл. 119,5—121,5° (из бзл.), при р-ции которого с $C_6H_5SO_3H$ в пиридине (45 мин., 20°) получено в-во, которому приписано строение 2-бензолсулфонил-4-бензолсульфониламиноанилина, выход 86%, т. пл. 175—177° (из сп.). При кипячении 12 час. **VII** с 22%-ной HCl или при р-ции (24 часа, 20°) с конц. H_2SO_4, образуется 3-ацетил-5-метансульфониламино-1-метансульфонил-2-метилиндол, выход 90 и 48%, т. пл. 233—234,5° (из ацетона-сп.). **IIа, б, в,** и **з** окислены $(CH_3COO)_4Pb$ в соответствующие *п*-хинондиметансульфонилимиды (**Iа, б, в** и **з**). При р-ции **Iз** с ацетилацетатом в диоксане

получена смесь изомеров, т. пл. 164—210°. К р-ру 10,8 *г* *n*-$C_6H_4(NH_2)_2$ в 100 *мл* пиридина добавляют при 0° 22,9 *г* метансульфонилхлорида (**VIII**), смесь оставляют на 48 час. при 20° и получают **II**, выход 89,5%, т. пл. 263—265° (из CH_3COOH). В конц. р-р 1 *г* **I** в $CHCl_3$ пропускают HCl и получают **IIа**, выход 100%, т. пл. 194,5—196,5° (из CH_3COOH). К суспензии 4,89 *г* **IIа** в 50 *мл* CH_3COOH добавляют 7,3 *г* $(CH_3COO)_4Pb$, смесь нагревают 20 мин. при 100°, приливают 2 *мл* этиленгликоля и выделяют **Iа**, выход 85%, т. пл. 174—175° (разл., из хлф.-CCl_4), который превращают в смесь изомеров **IIб**, выход 94,5%, т. пл. 225—226° (из CH_3COOH). Аналогично получают **Iб** (смесь изомеров), выход 97%, т. пл. 218—235° (разл., из CH_3COOH); **IIв**, выход 91%, т. пл. 218—219° (из CH_3COOH); **Iв**, выход 90%, т. пл. 213,5—216,5° (из CH_3COOH); **IIг**, выход 90%, т. пл. 256—258° (из CH_3COOH), и **Iз**, выход 95%, т. пл. 209,5—211,5° (разл., из хлф.-CCl_4). К р-ру 1 *г* **I** в 25 *мл* $CHCl_3$ приливают 0,42 *г* C_6H_5SH в 20 *мл* $CHCl_3$, содержащем каплю $N(C_2H_5)_3$, смесь оставляют на ~12 час., выпаривают и получают **IIе**, выход 90%, т. пл. 167—169° (из CH_3COOH); аналогично получают **IIж**, выход 93%, т. пл. 157—159° (из CH_3COOH). К суспензии 0,3 *г* **I** в 15 *мл* CH_3COOH добавляют 0,25 *г* $C_6H_5SO_3Na$, нагревают 15 мин. при 100° и выделяют **IIд**, выход 82%, т. пл. 203,5—205,5° (из CH_3COOH). Р-р 1 *г* **I** и 1 *мл* **IV** в 80 *мл* $CHCl_3$ оставляют на 7 дней, отгоняют $CHCl_3$, остаток растворяют в CH_3COOH, приливают 0,5 *мл* 48%-ного р-ра HBr и отделяют **VI**, выход 76%, т. пл. 260—261,5° (из CH_3COOH). К р-ру 0,5 *г* **I** и 0,2 *г* **V** в 80 *мл* диоксана добавляют 0,04 *г* CH_3ONa и выделяют **VII**, выход 100%, т. пл. 184—186,5° (из этилацетата). 22,1 *г* **III** в 150 *мл* диоксана восстанавливают над 0,3 *г* Pt (из PtO_2) при 3,5 *ат* и 20°, продукт растворяют в 0,3 *л* пиридина, добавляют 28,6 *г* **VIII**, оставляют на 72 часа и получают **IIз**, выход 75%, т. пл. 205,5—207,5° (из CH_3COOH). Все т-ры плавления исправлены. Д. В.

58059. К вопросу о реакции Леффлера-Фрейтага. **Лукеш, Ферлес** (Beitrag zur Löffler-Freytagschen Reaktion. Lukeš R., Ferles M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1127—1236 (нем.; рез. русс.); Chem. listy, 1955, **49**, 510 (чеш.)

При циклизации 1-хлор-4-этилпиперидина (**I**) действием H_2SO_4 с облучением УФ-светом получен 7-метил-1-азабицикло-(1,2,2)-гептан (**II**), а не хинуклидин (**III**) (ср. Wawzonek S., Nelson M. F., Thelen P. J., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2806). Пикрат **II**, однако, не дает депрессии при плавлении смешанной пробы с пикратом **III**. При циклизации 1-хлор-4-метил-4-этилпиперидина, как и в случае **I**, замыкается пятичленное кольцо и образуется 4,7-диметил-1-азабицикло-(1,2,2)-гептан (**IV**). Строение **IV** доказано сравнением его иодметилата и хлоргидрата с таковыми 4-метилхинуклидина и исчерпывающим метилированием **IV** по Гофману с последующим гидрированием до 1,4-диметил-4-этилпиперидина. Таким образом, подтверждены прежние данные о р-ции Леффлера — Фрейтага (см. Šorm F., Brandejs J., Chem. obzor, 1943, **18**, 102). 4-β-оксиэтилпиридин восстановлен Na в кипящем бутаноле (7 час.), после обработки водой и отгонки бутанола основания извлечены эфиром. При отгонке вместе с эфиром перешел 4-этил-1,2,5,6 тетрагидропиридин (**V**); пикрат, т. пл. 160—162° (из сп.). **V** очищен через пикрат, т. кип. 155°/751 *мм*; из маточного р-ра после отделения пикрата **V** выделен 4-этилпиперидин (**VI**) в виде пикрата, т. пл. 132—133° (из сп.); тозильное производное, т. пл. 78—79° (из петр. эф.-бзл.). Из остатка после отгонки эфира выделен 4-β-оксиэтилпиперидин (**VII**), т. кип. 136—141°/1 *мм*. **V** и **VI** получены также при восстановлении 4-этилпиридина Na в бутаноле. Из **VII** по Мейзенгеймеру (Meisenheimer J., Neresheimer J., Schneider W., 1920, **420**, 191) получен **III**; пикролонат, т. пл. 255° (из водн. сп.); иодметилат, т. пл. 343°. 3-α-оксиэтилпентандиол-1,5 (**VIII**), т. кип. 175—177°/3 *мм*, 183—185°/4 *мм*, получен с выходом 70% путем восстановления дилактона β-ацетилглутаровой к-ты действием $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране. **VIII** нагрет с 40%-ным р-ром HBr в лед. CH_3COOH (80°, 4 часа), смесь разбавлена водой, извлечена эфиром + C_6H_6, выделенный продукт нагрет с 15%-ным р-ром NH_3 в CH_3OH (130—150°, 4 часа), получен **II**, пикрат, т. пл. 283° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 274°; пикролонат, т. пл. 224—225° (из сп.). Имид β-метил-β-этилглутаровой к-ты, т. пл. 123—125°, получен с выходом 69% нагреванием NH_4-соли β-метил-β-этилглутаровой к-ты (200—220°, 4 часа), восстановлен действием $LiAlH_4$ в эфире до 4-метил-4-этилпиперидина (**IX**), выход 38,5%, т. кип. 170—171°/742 *мм*; пикрат, т. пл. 163,5—165,5° (из воды); тозильное производное, т. пл. 71—72° (из сп.). Р-р **VI** в петр. эфире насыщен Cl_2 в присутствии щелочи, промыт щелочью, водой и разб. H_2SO_4; **I** экстрагирован 85%-ной H_2SO_4 при хорошем охлаждении. Полученный р-р **I** в H_2SO_4 освещался УФ-лампой (150 *вт*, 10 час.). После обычной обработки и очистки получен пикрат, т. пл. 278°, из которого выделен **II**, т. кип. 140—142°/744 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 270° (из сп.); иодметилат, т. пл. 325° (из сп.-эф.). Аналогично **II** из **IX** получен **IV**, т. кип. 153—154°/748 *мм*; пикрат, т. пл. 290—298° (разл., из воды); иодметилат, т. пл. 333° (из ацетона-тетрагидрофурана); пикрат иодметилата, т. пл. 300—301° (из воды). Kovář Jan.

58060. Об изоиндолах. II. Тейлаккер, Шмидт (Über Isoindole II. Theilacker Walter, Schmidt Werner), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 2, 95—103 (нем.)

Для установления, является ли продукт взаимодействия 1-замещ. 2-метилизоиндолов (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 490) с C_6H_5NCO (**I**) диеновым аддуктом (А) или продуктом замещения (ПЗ) из фенилфталида (**II**) через 1-фенил-2-метилфталимидин (**III**) синтезирован 1,3-дифенил-2-метилизоиндол (**IV**) и изучено его отношение к малеиновому ангидриду (**V**) и **I**. **IV** дает сильно флуоресцирующие р-ры, устойчив к действию воздуха и света, растворим без осмоления в сильных к-тах; при продувании воздуха в кипящий р-р **IV** в водн. C_4H_9OH флуоресценция исчезает и образуются *о*-дибензоилбензол (**VI**), H_2O_2 и CH_3NH_2. Гидрирование **IV** идет не нацело. При взаимодействии **IV** с **V** гладко образуется сравнительно неустойчивый в р-ре к действию влаги и к нагреванию ангидрид *эндо*-N-метилимино-(1,4,)-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-дифенилнафталиндикарбоновой-2,3 к-ты (**VII** к-та). При нагревании с CH_3OH ангидрид **VII** количественно превращается в **IV**. Монометиловый эфир **VII** (**VIII**), полученный действием CH_3ONa на ангидрид **VII**, весьма неустойчив. **IV** не реагирует с **I** при 80°. Продукт взаимодействия (**IX**) **I** с 1-фенил-2-метилизоиндолом (**X**) отщепляет **I** при нагревании и не вступает в р-цию с **V**. Авторы рассматривают **IX** как ПЗ, что подтверждается его ИК-спектром и образованием CH_4 при р-ции с CH_3MgJ и придают **IX** строение анилида 1-фенил-2-метилизоиндолкарбоновой-3 к-ты. Установлено также, что в отличие от литературных данных (РЖХим, 1955, 489) истинные А — ангидрид **VII** и метиловый эфир *эндо*-N-метилимино-(1,4)-1,2,3,4-тетрагидро-1-фенилнафталинкарбоновой-3 к-ты быстро окисляются ацетоновым р-ром $KMnO_4$, а ПЗ **IV** и **IX** — медленно. Приведены ИК-спектры поглощения фталида, фталимидина, N-метилфталимидина (**XI**), **X**, **IX** и **IV**. Смесь 25 *г* **II** и 30 *мл* 40%-ного водн. CH_3NH_2 нагревают 10 час. при 190—200°, выход **III** 88%, т. пл. 105° (из лигр.). К охлажд. льдом р-ру C_6H_5Li (из 2,5 *г* Li и

28 г C_6H_5Br в 100 мл абс. эф.) в токе N_2 быстро прибавляют охлажд. р-р 20 г **III** и 120 мл сухого C_6H_6, перемешивают 1 час при 10°, кипятят 3 часа, разлагают льдом, органич. слой упаривают, добавляют 200 мл C_4H_9OH, отгоняют р-ритель до 115° и получают **IV**, выход 93%, т. пл. 149,5° (из C_4H_9OH); пикрат, т. пл. 152° (из бзл.). В кипящий р-р 3 г **IV** в 50 мл водн. C_4H_9OH пропускают воздух 7 час. и получают **VI**, выход 83%, т. пл. 145°. При гидрировании 3 г **IV** в 30 мл диоксана над 0,7 г скелетного Ni при 50° получают смесь, состоящую из 2 ч. **IV** и 1 ч. 1,3-дифенил-2-метилоктагидроизоиндола. К р-ру 10 г **IV** в 100 мл C_6H_6 медленно прибавляют р-р 3,2 г **V** в 50 мл C_6H_6, оставляют на 15 час., упаривают в вакууме при 30° до объема 50 мл и получают **VII**, выход 85%, т. пл. 117° (из бзл.). К р-ру 1 г **VII** и CH_3ONa (из 1 г Na) в 40 мл CH_3OH добавляют 15 мл воды, осторожно подкисляют разб. CH_3COOH и получают **VIII**, выход 65%, т. пл. 140° (разл.). 24 г N-метиламида *о*-оксиметилбензойной к-ты нагревают 4 часа при 220° и начальном давлении N_2 75 *ат* и получают **XI**, выход 84%, т. пл. 116° (из диизопропилового эф.). При получении **X** с применением избытка C_6H_5Li (1,6 моля) и C_6H_6 (вместо (C_4H_9OH) выход **X** повышается до 87% (ср. РЖХим, 1955, 490). Смешивают в атмосфере N_2 р-р 19,5 г **X** в 30 мл сухого C_6H_6 и 13 г **I** в 20 мл C_6H_6, слабо нагревают, охлаждают и получают **IX**, выход 93%, т. пл. 189° (из C_4H_9OH)

Ю. В.

58061. Органические катализаторы. XXXV. Синтетические дегидразы. Сообщение VI. Синтетические карбоксилазы. Сообщение VII. Микс (Über organische Katalysatoren XXXV. Künstl. Dehydrasen, VI. Mitteilung Künstl. Carboxylasen, VII Mitteilung. Mix H.), Liebigs. Ann. Chem., 1955, 592, № 2, 146—160 (нем.)

Осуществлен синтез и произведено определение каталитич. активности (КА) искусств. дегидраз: 6,6'-диметилдиизатила (7,7') (**I**), 6,6'-диметилдиизатил (7,7')-дикарбоновой-4,4' к-ты (**II**), 6-метил-7-(бромтолил (2', 6')-изатина (**III**), 6-метил-7-[нитротолил (2', 6')]-изатина (**IV**) и карбоксилаз: 6-метил-7-[аминотолил (2', 6')]-3-аминооксиндола (**V**), 6-метил-7-[бромтолил (2', 6')]-3-аминооксиндола (**VI**), 6,6'-диметил-3,3'-диаминодиоксиндолила (7,7')-(**VII**), 6,6'-диметил-3,3'-диаминодиоксиндолила (7,7')-дикарбоновой-4,4'-к-ты (**VIII**) и других. 50 г 5-нитро-4-бром-1,3-ксилола кипятят 6 час. с р-ром 80 г $K_2Cr_2O_7$ в 200 мл 50%-ной H_2SO_4. Смесь разбавляют водой, осадок обрабатывают р-ром Na_2CO_3, отгоняют с паром примеси. Р-р кипятят 2 часа и выделяют 5-нитро-4-бром-3-метилбензойную к-ту, выход 45%, т. пл. 212—213° (из разб. сп.), метиловый эфир (**IX**), т. пл. 83° (из CH_3OH). Действие 20 г порошка Cu при 170—230° на 40 г **IX** по Ульману приводит к диметиловому эфиру 2,2'-динитро-6,6'-диметилфенилдикарбоновой -4,4'- к-ты (**X**), выход 70%, т. пл. 108,5° (из CH_3OH). **X** омыляют спирт. KOH и выделяют соответствующую к-ту (**XI**), выход колич., т. разл. >340° (из CH_3COOH). Кратковременное кипячение 9 г **XI** и 9,8 г бруцина в 285 мл спирта приводит к образованию соли, отделяемой после 24 час., которую многократно кристаллизуют из 80%-ного спирта до получения соли с т. пл. 220—222° и $[\alpha]^{20}$ $D = 11{,}5°$ (диоксан), разложение которого разб. р-ром NH_3 дает (—)-**XI**), $[\alpha]^{20}$ D —20° (сп.), выход 3 г в-ва из 9 г **XI**. Из маточного р-ра после разложения выделяют антипод, кристаллизуют его из лед. CH_3COOH и из фильтрата получают 2 г (+)-**XI**, $[\alpha]^{20}$ D +19,5° (*с* 1; сп.). Оптич. активность **XI** остается при дальнейших превращениях в-в. **XI** в 10-кратном кол-ве этилацетата над скелетным Ni или Pd/$BaSO_4$ дает при гидрировании 2,2'-диамино-6,6'-диметилдифенилдикарбоновую-4,4' к-ту (**XII**), т. пл. 325° (разл.). (+)- и (—)-**XI** дают соответственно **XII**, $[\alpha]^{20}$ D —41,2° и +40° (*с* 1; сп.). **X** превращается при гидрировании в диметиловый эфир (**XII**), т. пл. 193°. Смесь 0,02 моля **XII**, 0,04 моля оксима хлораля, 10 г $NH_2OH \cdot H_2SO_4$, 20 г Na_2SO_4 и 2 г конц. H_2SO_4 в 100 мл воды перемешивают 48 час., осадок в спирте хроматографируют на Al_2O_3, получают 2,2'-ди-(изонитрозоацетамидо)-6,6'-диметилдифенилкарбоновую-4,4' к—ту [HON = CHCONHC = CHC(COOH) = CC(CH_3)C—$]_2$ (**XIII**), выход 80%, т. пл. >245° (разл., из диоксана + петр. эф.), $[\alpha]^{20}$ D +72° и —70° (*с* 1; сп.). 1 г **XIII** прибавляют в 10 мл конц. H_2SO_4 при 70°, нагревают ~100°, 10 мин., выливают на лед, растворяют в щелочи. Подкислением выделяют **II**, выход 54%, $[\alpha]^{20}$ D —74,2° и +76,7° (*с* 1; пиридин). Диоксим **II** (**XIV**) получен в смеси пиридина и абс. спирта, иглы (из $HCON(CH_3)_2$). Суспензию 0,25 г **XIV** в CH_3COOH нагревают (~100°, 30 мин.) с 1 г $SnCl_2$ и 3 мл конц. HCl и выделяют (в токе H_2) **VIII**, в виде дихлоргидрата. В кипящий р-р 1 г 2-амино-2'-нитро-6,6'-диметилдифенила в 25 мл лед. CH_3COOH вносят (30 мин.) р-р 2 г эфира мезоксалевой к-ты в 25 мл лед. CH_3COOH, кипятят час, через сутки удаляют р-ритель, полученный эфир 6-метил-7-(нитротолил (2',6')-диоксиндолкарбоновой к-ты обрабатывают (~20°, 24 часа) 100 мл 5-ного NaOH, через р-р пропускают 15—20 мин. воздух при 100°, фильтрат подкисляют и получают **IV**, красно-оранжевые кристаллы т. пл. 215° (хроматография в хлф. на Al_2O_3 (из сп.). Оптич. изомеры в-ва перекристаллизовывают из C_6H_6, т. пл. 195,5° (сушка при 100° в высоком вакууме), $[\alpha]^{20}$ D —25,5° (*с* 0,5; сп.), 0° (*с* 0,5; хлф.), +51,6° (*с* 0,5; пиридин). Оксим **IV** (**XV**), т. пл. 214° (разл., из бзл). Из 0,5 г **XV**, 20 мл CH_3COOH, 6 мл конц. HCl и 2 г $SnCl_2$ получают **V** в виде дихлоргидрата. 24 г 2-амино-2'-нитро-6,6'-диметилдифенила диазотирует 7 г $NaNO_2$ в 100 мл 20%-ной HBr и приливают к р-ру Cu_2Br_2 при 95°, выпавший осадок обрабатывают горячей водой. Получают 2-бром-2'-нитро-6,6'-диметилдифенил (**XVI**), выход 80%, т. пл. 124° (из сп.). Из оптически активного амина, выделенного с помощью D- или L-винной к-т, получены антиподы **XVI**, $[\alpha]^{18}D$ +62° и —73° (*с* 1; сп). 10 г **XVI** обрабатывают 30 г $SnCl_2$ в 100 мл лед. CH_3COOH при пропускании HCl-газа. Выделяют 2-бром-2'-амино-6,6'-диметилдифенил (**XVII**), т. пл. 85° (из бзл.), $[\alpha]^{18}D$ ±8,5° (сп.), который получают также при гидрировании **XVI** над скелетным Ni. При гидрировании над Pd/$BaSO_4$ отщепляется Br. Р-р 2 г гидрата эфира мезоксалевой к-ты в CH_3COOH прибавляют по каплям в кипящий р-р 1 г **XVII**, кипятят 1 час, р-ритель удаляют в вакууме, остаток — эфир 6-метил-7-[бромтолил (2', 6')]-диоксиндолкарбоновой к-ты обрабатывают (~100°, 15—20 мин., продувание воздуха) в 100 мл 5%-ного р-ра NaOH и выделяют **III** (хроматография на Al_2O_3, в бзл.-хлф., и сушка при 125—150°), т. пл. 184—185°, $[\alpha]^{20}D$ + 61,5° (*с* 0,26; сп.), —61° (*с* 0,3; сп.). Оксим **III** (**XVIII**), т. пл. 210° (разл., из бзл.). **VI**·HCl·$2H_2O$ получен из **XVIII** аналогично **V**. Дигидрат диоксима **I** (**XIX**) получен из **I**, $[\alpha]^{18}D$ +716°,7 и —725° (*с* 0,2; пиридин), т. пл. 213—214° (разл.), $[\alpha]^{18}$ D + 325 и —327,5° (*с* 0,02; пиридин). Из 0,2 г **XIX**, 0,75 г $SnCl_2$, 2 мл конц. HCl и 10 мл CH_3COOH (~100, 15 мин.), получают **VII** в виде дихлоргидрата, $[\alpha]^{18}D$ + 123,9°—125° (*с* 0,2; сп.). 5,6-бензо-3-аминооксиндол (**XX**), в виде ацетата получают из 0,1 г оксима 5,6-бензизатина в 15 мл совершенно безводн. CH_3COOH гидрированием над Pd/C, в-во в присутствии влаги мгновенно гидролизируется. КА рацемич. дегидраз была определена с $2{,}25 \cdot 10^{-4}$ моля DL-аланина в 71%-ном C_5H_5N при 40° в присутствии $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моля метиленового синего (перечисляются катализатор, время

обесцвечивания (мин.) при кол-ве катализатора $5\cdot10^{-5}$, $2\cdot10^{-5}$, 10^{-5}, $5\cdot10^{-6}$, $2\cdot10^{-6}$ молей соответственно); изатин, 26, 70, 145, —, —; 1, 19, 43, 85, —, —; изатин-карбоновая-4 к-та, 2,5, 11, 30, 82, —; **II**, —, 3,8, 25, 83; **III**, 45,5, 113; —, —, —; **IV**, 45,5, 113 —, —, —, (методика получения см. Langenveck, Ber., 1937, **70**, 672). Как явствует из этих данных арильный остаток в положении 7 изатина уменьшает КА. Активность (+) и (—)-**I** определена в смеси с L-гистидином ($5\cdot10^{-5}$ моля) в присутствии 10^{-5} моля метиленового синего. Перечисляются: кол-во катализатора в свежеприготовленном виде (в молях$\cdot10^{-5}$), время обесцвечивания с (+)-антиподом, то же с (—)-антиподом (в мин.): 5, 15, 5, 12,5; 2,33,5,25,5; 1,47,37. Соответствующие опыты с другими аминокислотами не дали подобных результатов. Активность карбоксилаз определена в аппарате Варбурга при 37° с фенилглиоксиловой к-той. (Методика: Liebigs Ann. chem., 1932, **499**, 207). Перечисляются в-во, активность (кол-во субстрата в молях, которое 1 моль катализатора перерабатывает за первые 5 мин.): 3-аминооксиндол, 0,80; 4,5-бензо-3-аминооксиндол, 0,15 (при 70°); **XX**, 0,46; 6,7-бензо-3-аминооксиндол, 0,54; **V**, 0,30; **VI**, 1,00; **VII**, 0,20; **VIII**, 0,00. Введение бромтолильного остатка в положение 7 3-аминооксиндола повышает активность катализатора, введение COOH-группы в положение 4 ведет в потере активности, что наверное, связано с образованием лактама. Предыдущее сообщения: дегидразы, **V**, Chem. Ber., 1950, **83**, 157; карбоксилазы, VI, Ber., 1939, **72**, 724. Г. К.

58062. К вопросу об образовании бензоизоиндолов. **Виттиг, Людвиг** (Zur Bilding von Benzo-isoindolen. Wittig Georg, Ludwig Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1954, **589**. № 1, 55—76 (нем.)

Исследовалось действие C_6H_5Li на бромистый N,N-дибензилизоиндолиний (**I**) и бромистые N,N-дизамещ. бензо- и дигидробензоиндолинии (Wittig G. и др., Liebigs Ann., 1951, **572**, 1; РЖХим, 1955, 489). При действии на **I** C_6H_5Li в эфире образуется биполярный ион $-\bar{C}H-\overset{+}{N}(CH_2C_6H_5)_2$, из которого при обычной обработке в результате перегруппировки Стевенса получается бромметилат 1,2-дибензилизоиндолина (**II**), идентичный с в-вом, полученным из 1-бензил-2-метилизоиндолина и бромистого бензила. Из эфирного р-ра выделяют действием малеинового ангидрида (**III**) N-бензилизоиндол в виде ангидрида *эндо*-N-бензилимино-(1,4)-1,2,3,4-тетрагидронафталиндикарбоновой-2,3 к-ты (**IV**). Из остатков выделяют образующийся в результате перегруппировки Соммелета амин $C_{22}H_{21}N$ (**V**) (выход 25,3%, т. пл. 70—70,5°). В **V** по данным ИК-спектра содержится CH_3-группа и он может обладать одной из двух изомерных ф-л 1-*о*-толил-2-бензилизоиндолина или 2-*о*-метилбензгидрилизоиндолина (приведены кривые ИК-спектров изомеров). При действии бромсукциминимида на 2,3-диметилнафталин (**VI**) получают 2,3-дибромметилнафталин (**VII**). Конденсация **VII** с $(CH_3)_2NH$ в $CHCl_3$ приводит к образованию бромистого 2,2-диметил-5,6-бензоизоиндолиния (**VIII**) (выход 79,1%, т. пл. 284—284,5°). При р-ции **VIII** с C_6H_5Li, которая изучалась при т-рах от —18° до 30° происходило выделение CH_4 и образование 1,2-диметил-5,6-бензоизоиндолина (**IX**). Выделение CH_4, чувствительность эфирного р-ра к действию O_2 и к-т и положительная проба Эрлиха указывают на наличие N-метил-5-,6-бензоиндола. К диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой к-ты присоединяются две молекулы N-метилизоиндола и полученный аддукт (**X**) (т. кип. 130—140°/0,01 *мм*) выделен в виде дипикрата (выход 48%, т. пл. 159,5—160°). При конденсации **VII** с пиперидином в ацетоне получают бромистый 2,2-пентаметилен-5,6-бензоизоиндолиний (**XI**) (выход 74%, т. пл. 299—300° (из сп.)), который под действием C_6H_5Li превращается в 1,2-пентаметилен-5,6-бензоизоиндолин (**XII**). Наряду с **XII** образуется замещ. изоиндол, выделить который не удалось. Из 1,2-диметилнафталина при действии бромсукцинимида получают 1,2-дибромметилнафталин (выход 54,7%, т. пл. 148,5—149,5° (из хлф.)), который дает с диметиламином в CCl_4-эфире бромистый 2,2-диметил-4,5-бензоизоиндолиний (**XIII**) (выход 41%, т. пл. 184—185°, тетрафенилборат **XIII**, т. пл. 185—193° (разл.)) и при избытке $(CH_3)_2NH$ 1,2-бисдиметиламинометилнафталин, выход 48,8%, т. кип. 92—93°/0,01 *мм*. Образование последнего уменьшается при применении разб. р-ра диметиламина в CCl_4. При действии C_6H_5Li на **XIII** образуется промежуточный биполярный ион-$CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2C\bar{H}$—, который быстро превращается в N-метил-4,5-бензоизоиндол (**XIV**) и частично в хинонбисметид интенсивно фиолетового цвета, который под действием C_6H_5Li медленно переходит в 1-α-диметиламинобензил-2-метилнафталин (**XV**). Для сравнения 1-литийбром-2-метилнафталин конденсируют с бензальдегидом, продукт р-ции обрабатывают PBr_3, а затем диметиламином, получают **XV**. Различное направление р-ций **VIII** и **XIII** с C_6H_5Li объясняется тем, что система 1,2-нафтохинона обладает меньшей энергией, чем 2,3-изомера. Путем восстановления N-метилнафтальимида $LiAlH_4$ получают 2-метил-2,3-дигидробенз-(de-)изохинолин (**XVI**), выход 64%, т. кип. 93,5—94,9°/0,01 *мм*, т. пл. 59,5—61° (из петр. эф.), который при обработке CH_3Br дает бромметилат (**XVII**), т. пл. 241—241,5°; подметилат, т. пл. 230—231°. При р-ции **XVII** с C_6H_5Li получается значительное кол-во растворимой в к-тах смолы $(C_{14}H_{15}N)_n$ (**XVIII**) и в результате перегруппировки Стивенсона образуется 1,2-диметил-2,3-дигидробенз-(de)-изохинолин (**XIX**). Строение **XIX** подтверждается тем, что бромистый триметил(-аценафтенил-1)-аммоний (**XX**) и 1-диметиламиноацетнафтен (**XXI**) отличаются по своим свойствам от **XVIII**, которая не расщепляется по Гофману и не образует триметиламина. К C_6H_5CHO в CH_3OH добавляют при 0° бензиламин, кипятят 15 мин., а затем гидрируют над скелетным Ni при 45—50°. Получают дибензиламин, выход 86%, т. кип. 126—128°/0,14 *мм*. К 0,35 моля *о*-ксилилендибромида в 250 *мл* $CHCl_3$ добавляют (0°, 2 часа) 0,8 моля дибензиламина в 250 *мл* $CHCl_3$. Выпавшую соль подщелачивают NaOH, получают **I**, выход 71,4%, т. пл. 223,3—224,5° (из сп. и этилацетата, 4 : 1). Иодистый 2,2-дибензилизоиндолиний, т. пл. 196,5—197,5° (из сп.). К 9,5 *г* **I** в 10 *мл* абс. эфира добавляют 32,5 *мл* 0,83 н. C_6H_5Li в эфире, встряхивают 4 часа, разлагают водой, отгоняют эфир и при 100°/0,1 *мм* толуол, остаток обрабатывают 3,6 *г* CH_3Br в эфире и оставляют на 4 дня. Получают **II**, выход 18%, т. пл. 208,5—209° (из сп. и эф.). **IV**, выход 12,3%, т. пл. 152—152,5° (из этилацетата и петр. эф.). Из 28,5 *г* N-бромсукцинимида, 0,2 *г* перекиси бензоила и 12,5 *г* **VI** в 130 *мл* безводн. CCl_4 (кипячение при УФ-облучении 40 мин.) получают **VII**, выход 57,8%, т. пл. 144,3—145,5° (из хлф.). Иодистый 2,2-диметил-5,6-бензоизоиндолиний, т. пл. 285—286° (из сп.). Из **VIII** и эфирного р-ра C_6H_5Li (трубка Шленка, N_2, 18°, 6—7 час.) получают **IX**, выход 33,8%, т. пл. 91—92° (сублимация при 80—100°/0,01 *мм*); пикрат. т. пл. 187—187,5°; бромметилат, т. пл. 240—241° (из бутанола). Из эфирного р-ра **IX**, полученного при 30°, и **III** получают кислую малеиновокислую соль **IX**, т. пл. 170,5—171° (из этилацетата). Из **XI** и C_6H_5Li (эф., 45°, 8 час.) выделяют **XII**, выход 18,8%, т. пл. 101—102° (возгонка при 95°/0,01 *мм*; из CH_3OH).

Из 2,8 *г* **XIII** в 10 *мл* абс. эфира и 10,2 *мл* 1,15 н. C_6H_5Li при 30° выделяют **XV**, выход 47%, т. пл. 115°—116° (из CH_3OH). Пикрат, т. пл. 180,5—181°. Обработка фильтрата 2 *г* **III** приводит к аддукту **XIV**, выход 8%, т. пл. 94—95°. Из 11 ммолей **XVII** в 5 *мл* эфира и 12 ммолей C_6H_5Li выделяют после разложения из водн. слоя действием KJ иодметилат **XVI**, выход 2,4%. Из эфирного слоя выделяют **XIX** в виде пикрата, т. пл. 162,5—163° (из сп.). Если встряхивать смесь 1 час при —20° и два дня при ~20°, то выделяют броммeтилат **XIX**, выход 31%, т. пл. 195—196°. В эфирный р-р 20 ммолей 1-бромаценафтена пропускают 3 часа диметиламин, полученный из 65 ммолей $(CH_3)_2NH$, HCl и 150 ммолей KOH, получают **XXI**, выход 44%, т. кип. 77—81°/0,01 *мм*; пикрат, т. пл. 165—166° (из сп.). Аналогично получают **XX**, т. пл. 208,5—209° (из сп.-эф.). Приведена кривая ИК-спектра **XII**. Н. Ш.

58063. Синтезы и ультрафиолетовые спектры поглощения 2,3- и 3,4-дизамещенных карбазолов. С а в и ц к и й (Synthesis and ultraviolet absorption spectra studies of 2,3- and 3,4-disubstituted carbazoles. S a w i c k i E u g e n e), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 664—667 (англ.)

Синтезированы 2-замещенные карбазолы (**Iа—Iв**), 2- (**IIа — IIд**) и 2,3- (**IIIа — IIIв**) замещенные 9-метилкарбазолы; предполагается, что некоторые из них, в частности **Iв**, **IIв** и **IIIа**, канцерогенны. Для сравнения хим. и физ. свойств синтезированы также предположительно неканцерогенные 3- (**IVа — IVд**) и 3,4- (**Vа — Vв**) замещенные 9-метилкарбазолы. Восстанавливают **Iа** $SnCl_2$ и HCl; полученный амин **Iб** (выход 55%, т. пл. 238—239,5° (из ксилола)) ацетилируют

I—V

I R = R″ = R‴ = H, **а** R′ = NO_2, **б** R′ = NH_2, **в** R′ = $NHCOCH_3$; **II** R = CH_3, R″ = R‴ = H, **а** R′ = NO_2, **б** R′ = NH_2, **в** R′ = NHCOCH **г** R′ = $NHCOCF_3$, **д** R′=H; **III** R=CH_3, R‴=H, **а** R′ = $NHCOCH_3$, R″ = NO_2, **б** R′ = NH_2, R″ = NO_2, **в** R′ = = R″ = NH_2, **IV** R = CH_3, R′ = R‴ = H, **а** R″ = NO_2, **б** R″ = NH_2, **в** R″ = $NHCOCH_3$, **г** R″ = $NHCOCF_3$, **д** R″ = $NHCOOC_2H_5$; **V** R = = CH_3, R′ = H, **а** R″ = $NHCOOC_2H_5$, R‴ = NO_2, **б** R″ = NH_2, R‴ = NO_2; **в** R″ = R‴ = NH_2

и получают **Iв**, выход 85%, т. пл. 237—238° (из водн. сп.). Аналогично из **IIа** через **IIб** (выход 84%, т. пл. 135—136,5° (из гептана)) синтезируют **IIв**, выход 88%, т. пл. 237—238° (из сп.); кипячением **IIб** с $(CF_3CO)_2O$ получают **IIг**, выход 92%, т. пл. 206—208° (из водн. сп.). Нитрованием суспензии **IIв** в CH_3COOH (**VI**) смесью 1 ч. HNO_3 (*d* 1,5) с 10 ч. **VI** при 20—25° получают **IIIа**, выход 39%, т. пл. 236—237° (из метилгликоля (**VII**)); гидролизом **IIIа** кипячением в **VII** с HCl получают **IIIб**, выход 95%, т. пл. 195—196° (из бзл.-гептан), который восстанавливают в **IIIв**, выход 61%, т. пл. 179—180°. Кипятят 5 мин. р-р 0,21 *г* **IIIв** в 4 *мл* спирта с 0,12 *г* SeO_2 и получают 5-метил-5Н-индол-(2,3-f)-пиаселенол (**VIII**), выход 88%, т. пл. 243—244° (из ксилола). К р-ру 1 *г* **IIд** в 100 *мл* **VI** приливают при 0°—10° 2,5 *г* HNO_3 (*d* 1,49) в 5 *мл* **VI**, оставляют на 1 час (0°—10°) и получают **IVа**, выход 80%, т. пл. 171—172° (из сп.); восстановлением **IVа** получают **IVб**, т. пл. 173—174° (из CH_3OH или гептана); **IVв**, выход 95%, т. пл. 210° (из водн. CH_3OH); **IVг**, выход 92%, т. пл. 184—185° (из гептана). Взаимодействием **IVб** и $ClCOOC_2H_5$ в пиридине получают **IVд**, выход 86%, т. пл. 110—110,5° (из гептана); **IVд** нитруют HNO_3 (*d* 1,5) при 20° и получают **Vа**, выход 57%, т. пл. 184—185° (из гептана); **Vа** гидролизуют кипячением с 15%-ным р-ром NaOH в **VII** и получают **Vб**, выход 88%, т. пл. 145—146° (из гептана); **Vб** восстанавливают в **Vв**, выход 78%, т. пл. 127—128°. Взаимодействием **Vв** с SeO_2 (см. выше, кипячение 30 мин.) получают 6-метил-6Н-индол-(3,2-е)пиаселенол, выход 81%, т. пл. 180—181° (из бзл.-гептан). Аналогично из 2-нитро-3-аминокарбазола получают 5Н-индол-(2,3-f)-пиаселенол, т. пл. 243—245°. Методом УФ-спектров исследовано строение синтезированных в-в. Сходство спектров хлоргидрата **IIIб** и 3-нитрокарбазола показывает, что нитрогруппа находится в положении 3. В это же положение вводится нитрогруппа при нитровании 2-ацетиламино-9-метилкарбазола, что доказывается сравнением спектров соответствующих пиаселенолов. Сходство спектров **Vа** и хлоргидрата **Vб** и наличие стерич. эффекта показывает, что в обоих соединениях нитрогруппа находится в орто-положении по отношению к дифенилу, т. е. в положении 4, что подтверждается близостью их спектров к спектру 2-нитродифенила и отличием от спектра 3-амино-2-нитрокарбазола. В спектрах **Vб** и 2-амино-3-нитрокарбазола имеется хорошо выраженная полоса О-нитроаминового типа соответственно при 481 и 500—504 *мμ*. В спектрах солей эта полоса пропадает. Д. В. и В. А.

58064. Синтез N-этилпиперидина и побочные продукты реакции. М а ц у м о т о, К и с и н о у э, Я м а д з а к и, Н а к а м у р а (N-エチルピペリジンの合成及其の副反應生成物について・松本基太郎，岸上泰道．山崎巖，中村善郎（，コールタール, Кору тару, Coal Tar., 1954, 6, № 5, 8—11 (япон.)

Пиридин гидрируют 3 часа (начальное давление H_2 60 *ат*, при 190—200°, над скелетным Ni или скелетной Cu); выход пиперидина (I) 90%. I алкилируют спиртом, молярное соотношение 1,7 : 1,1, начальное давление H_2 30 *ат*, 3 часа, 225—230°; получают 90—100% N-этилпиперидина и высококипящие продукты (5—10%) с преобладанием 1,5-дипиперидинопентана.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9639. T.⁺Amemiya.

58065. Аминометилирование олефинов. II. Новый синтез 1-алкил-4-арил-4-оксипиперидинов. Ш м и д л, М а н с ф и л д (The aminomethylation of olefins. II. A new synthesis of 1-alkyl-4-aryl-4-piperidinols. S c h m i d l e C l a u d e J., M a n s f i e l d R i c h a r d C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5698—5700 (англ.)

Описан метод получения 1-алкил-4-фенил-(I) и 1-алкил-4-*п*-толил-(II)-4-оксипиперидинов взаимодействием производных α-метилстирола, формальдегида и солей первичных аминов, причем в качестве побочных продуктов образуются 3-алкил-6-метил-6-арилтетрагидро-1,3-оксазины. 1-метил-4-фенил-4-оксипиперидин (**Iа**) этерифицирован $(CH_3CH_2CO)_2O$ в присутствии конц. H_2SO_4, выход эфира 85%, т. кип. 115—117°/0,75 *мм*, $n^{25}D$ 1,5170; хлоргидрат, т. пл. 185—187° (из ацетона). При гидрировании 0,3 моля **Iа** над 10 *г* скелетного Ni в смеси 175 *мл* гептана и 20 *мл* спирта при 150° и 133 *ат* получают 1-метил-4-фенилпиперидин, выход 44%, т. кип. 114—119°/8 *мм*; пикрат, т. пл. 239—240°, а при нагревании (95°, 7 час.) 1 моля **Iа** с 8 молями воды и 150 *г* конц. HCl образуется 1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридин, выход 82%, т. кип. 99—100°/1,3 *мм*, т. пл. 40—42° (из гептана); хлоргидрат, т. пл. 247—249° (из ацетона). Смесь 1 моля NH_2-CH_3·HCl, 2,5 моля 37%-ного CH_2O и 1 моля α-метилстирола нагревают 1 час при 80—90°, 4 часа при 100°, разбавляют 250 *мл* воды, подщелачивают и извлекают бензолом **Iа**, выход 30%, т. пл. 114—116° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 163—164° (из ацетона), и 3,6-диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин; аналогично получают следующие **I** (указаны алкил, выход в %, т. пл. в °С): C_2H_5, 11, 7, 88-90 (из бзл.); $(CH_3)_2CH$, 26, 9, 84—86 (из скеллисольва); *н*-C_4H_9, 10,3, 87—88; *н*-C_6H_{13}, 18,4, 98—100; $CH_2(CH_2)_4CH$, 33,3, 144—145; CH_2=$CHCH_2$—, 27,2, 86—87; $C_6H_5CH_2$, 7,1, 107—108;

$CH_3O(CH_2)_3$—, 18,2, 71—73; 3,5,5-триметилгексил, 17,5, 92—94. Синтезированы **II**: CH_3, 29,9, 124—126; C_2H_5, 26,5, 113—114; *н*-C_4H_9, 26,8, 84—85; *н*-C_6H_{13}, 29,8, 105—107; $\underline{CH_2(CH_2)_4CH}$—, 25, 138—139; CH_2=$CHCH_2$—, 25,1, т. кип. 135—160°/8 *мм*. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 28972. Д. В.

58066. Аминометилирование олефинов. III. Синтез 1-метил-4-фенил-4-ацетоксипиперидина. Ш м и д л, М а н ф и л д (The aminomethylation of olefins. III. The synthesis of 1-methyl-4-phenyl-4-acetoxypiperidine. S c h m i d l e C l a u d e J., M a n s f i e l d R i c h a r d C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5754—5755 (англ.)

Синтезирован 1-метил-4-фенил-4-ацетоксипиперидин (**I**), принадлежащий к группе анальгетиков. К охлаждаемой смеси 4 молей CH_3COOH с 0,5 моля ($CH_3CO)_2O$ последовательно добавляют 0,5 моля 85%-ной H_3PO_4, 0,5 моля N, N′,N″-триметилтриметилентриамина и 0,5 моля α-метилстирола, нагревают 4 часа при 115°, оставляют на 2 дня при 20°, разбавляют 0,5 *л* воды и извлекают бензолом **I**, выход 30,1%, т. пл. 62—64° (из гептана); хлоргидрат, т. пл. 211—212° (из ацетона). В отсутствие H_3PO_4 выход **I** снижается до 17,2%. Д. В.

58067. Гетероциклические соединения XXXIII. Синтез 1-алкил-2,5-диметил-4-пиперидонов. Н а з а р о в И. Н., Ч е р к а с о в а Е. М., П р о с т а к о в Н. С. Ш в е ц о в Н. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 12, 2245—2255

Получен ряд 1-алкил-2,5-диметилпиперидонов-4(АП), исходных в-в для синтеза болеутоляющих препаратов. Для получения АП циклизуют пропенилизопропенилкетон (**I**) или метоксикетоны (МК), образующиеся при присоединении CH_3OH к **I** (Назаров И. Н. и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1941, 211; 1949, 493) первичными аминами, или алкилируют 2,5-диметилпиперидон-4 (**II**) (Назаров И. Н., Руденко В. А., Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1948, 610). АП получается из МК только в присутствии воды. АП получают с высокими выходами из низших аминов, а с тяжелыми и разветвленными аминами выходы снижаются. Алкилирование **II** проводят низшими иодистыми алкилами без катализатора, высшими с добавкой солей Cu или Bi и хлоридами аллильного типа. Алкилирование **II** с помощью альдегидов или кетонов с добавкой HCOOH (Wallach, Lieb. Ann. Chem., 1905, **343**, 54) сопровождается восстановлением карбонильной группы и образуются замещ. пиперидины. При действии на 2,5-диметилпиперидол-4 (**III**) HCOOH и циклогексанона получают 1-циклогексил-2,5-диметилпиперидол-4 (**IV**). Нагревают 300 *г* МК и 340 *г* 30%-ного водн. CH_3NH_2 в баллоне 6 час. при 65°, получают 1,2,5-триметилпиперидон-4 (**V**), выход 60%, т. кип. 56°/6 *мм*, 85—87°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4614; пикрат, т. пл. 162° (из сп.); иодметилат, т. пл. 179° (из сп.); хлорацетат, т. пл. 102—103°. К р-ру 20° CH_3J в 35 *мл* диоксана при охлаждении вносят 5 *г* **II**, кипятят 3 часа, получают **V**, выход 3,3 *г*. К 17 *г* **II** в 20 *мл* диоксана приливают 15 *г* диметилсульфата и нагревают 3 часа при 90—95°, получают **V**, выход 10,2 *г*. Нагревают 56 *г* МК, 20 *г* этиламина и 10 *мл* воды 5 час. при 80° в ампуле, получают 1-этил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 44,3 *г*, т. кип. 76—78°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630. Р-р 77,5 *г* **II** в 75 *мл* диоксана и 70 *г* хлористого аллила нагревают 18 час. при 100°, получают 1-аллил-2,5-диметилпиперидон-4 (**VI**), выход 32 *г*, т. кип. 87°/7,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4730, d^{20}_{20} 0,9464; пикрат, т. пл. 112—116° (из сп.). Нагревают 70 *г* **II** 52 *мл* диоксана и 132 *г* *н*-C_3H_7J 17 час. при 100°, получают 1-пропил-2,5-диметилпиперидон-4 (**VII**) 50 *г*, т. кип. 88—89°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4602, d^{20}_{20} 0,9260; пикрат, т. пл. 157—158° (из сп.). Гидрируют 10 *г* **VI** в 25 *мл* спирта над скелетным Ni-катализатором 9 час., получают 9 *г* **VII**. К 225 *г* **I** при охлаждении добавляют 120 *г* пропиламина, оставляют на 12 час., нагревают 4 часа при 60°, получают **VII**, выход 71,5%. Смесь 43 *г* **II**, 43 *мл* диоксана и 62 *г* *изо*-C_3H_7J с добавкой 2 *г* $CuSO_4$ нагревают 10 час. при 100°, получают 1-изопропил-2,5-диметилпиперидон-4 (**VIII**), выход 11,5 *г*, т. кип. 86—87°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4635, d^{20}_{20} 0,9342; пикрат, т. пл. 168° (из сп.). Смесь 280 *г* **I** и МК и 180 *г* 66%-ного водн. изопропиламина нагревают 5 час. при 70—75° в баллоне, получают **VIII**, выход 283 *г*. Нагревают 70 *г* **I** и МК, выход 23,2 *г* бутиламина и 25 *мл* воды 3 часа при 60—80°, получают 1-бутил-2,5-диметилпиперидон-4 (**IX**), выход 49,4 *г*, т. кип. 75—76°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630, d^{20}_{20} 0,9258; пикрат, т. пл. 135—136° (из сп.); иодметилат, т. пл. 151,5° (из сп.); иодбутилат, т. пл. 100—103°. Нагревают 63 *г* **II**, 115 *г* *н*-C_4H_9J, 60 *мл* диоксана и 4 *г* $CuSO_4$ 13 час. при 90—95°, получают **IX**, выход 53,8 *г*. Нагревают смесь 33 *г* **II**, 50 *г* *изо*-C_4H_9J и 27 *г* прокаленного K_2CO_3 15 час. при 90—95°, получают 1-изобутил-2,5-диметилпиперидон-4 (**X**), выход 21 *г*, т. кип. 80°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4605, d^{20}_{20} 0,9170; иодметилат, т. пл. 147—148° (из сп.). Смесь 450 *г* **I** и МК, 200 *г* изобутиламина и 100 *мл* воды нагревают 4,5 часа при 70—80°, получают **X**, выход 225 *г*. Перемешивают 20 *г* **II**, 34,2 *г* *изо*-$C_5H_{11}J$, 50 *мл* диоксана и 1,2 *г* $BiCl_3$ 4,5 часа при 95°, получают 1-изоамил-2,5-диметилпиперидон-4 (**XI**), выход 11,5 *г*, т. кип. 90—92°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4615, d^{20}_4 0,9102; пикрат, т. пл. 142,5—143° (из сп.). Нагревают 6,4 *г* **I** и 4,4 *г* изоамиламина 6 час. при 65°, получают **XI**, выход 4 *г*. Перемешивают 14 *г* **II**, 31 *г* *н*-$C_6H_{13}J$, 40 *мл* диоксана и 1,2 *г* $BiCl_3$ 9,5 часа при 80°, получают 1-гексил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 12,5, т. кип. 114—115°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4615, d^{20}_4 0,9018; иодметилат, т. пл. 123—124°. К 23,5 *г* **II** добавляют 21 *г* циклогексиламина, оставляют на 12 час., добавляют 5 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH и нагревают 6 час. при 75—80°, получают 1-циклогексил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 26,5 *г*, т. кип. 108—120°/ 3,5 *мм*, который частично кристаллизуется при добавлении бензина, маслообразную часть превращают в хлоргидрат с т. пл. 171—172° (из сп. с эф.), из которого выделяют кристаллич. основание т. пл. 73—74°. Р-р 87 *г* **II** в 87 *мл* диоксана и 115 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ нагревают 16 час. при 100°, получают 1-бензил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 84 *г*, т. кип. 129—130°/ 3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5291, d^{20}_4 1,021; пикрат, т. пл. 142° (разл.; из сп.). Нагревают 17 *г* **II**, 44 *г* *н*-$C_9H_{19}J$ и 30 *мл* диоксана 12,5 часа при 90°, получают 1-*н*-нонил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 12,4 *г*, т. кип. 146—148°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4615, d^{20}_4 0,8966. Р-р 10 *г* **II** в 20 *мл* диоксана, 22,4 *г* *н*-$C_{11}H_{23}J$ и 1,5 *г* BiJ_3 перемешивают 6 час. при 75—80°, получают 1-*н*-ундецил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 6,1 *г*, т. кип. 127—128°/0,09 *мм*, $n^{20}D$ 1,4660, d^{20}_4 0,889. Смесь 12 *г* **II** и 18 *г* *н*-додециламина нагревают 6,5 часа при 60—70° и оставляют на 12 час. Получают 1-*н*-додецил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 6,8 *г*, т. кип. 129—132°/ 0,09 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700, d^{20}_4 0,8900. К р-ру 27 *г* **II** в 75 *мл* эфира за 1/2 часа добавляют р-р 17 *г* хлорметилового эфира в 50 *мл* эфира, выпадает хлоргидрат **II**, из которого выделяют 15,4 *г* **II**, из эфирного р-ра получают 1-метоксиметил-2,5-диметилпиперидон-4, выход 3,25 *г*, т. кип. 72—75°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4788, d^{20}_4 0,9982; пикрат, т. пл. 160—160,5° (из сп.). Нагревают 10 *г* **II**, 57 *г* $BrCH_2CH_2Br$, 0,7 *г* $CuSO_4$ и 0,5 *мл*

воды 7 час. при 100°, получают 1,2-ди-(2,5-диметил-4-кето-1-пиперидил)-этан, выход 1,1 *г*, т. пл. 135—138° (из сп.). Выделяют 2,5 *г* исходного **II**. К р-ру 3,5 *г* **III** (Назаров И. Н., Руденко В. А., Ж. общ. химии, 1952, 22, 829), в 5,5 *г* циклогексанона за 1,5 часа при 130—160° добавляют 4 порции 98%-ной HCOOH по 0,6 *г*, охлаждают до ~20° и насыщают HCl (газом), получают хлоргидрат **IV**, выход 3 *г*, т. пл. 307—308° (из сп.). Основание, т. пл. 85—86,5° (из эф.). Смесь 20 *г* **II**, 31 *г* циклогексанона и 3,6 *г* 98%-ной HCOOH нагревают 15 мин. при 110—115°, охлаждают, добавляют 3,6 *г* HCOOH, нагревают 30 мин. и добавляют тем же путем еще 2 порции по 3,6 *г* HCOOH, добавляют 25 *мл* CH_3OH и насыщают HCl (газом), получают хорргидрат 1-циклогексил-2,5-диметилпиперидина, выход 9,3 *г*, т. пл. 334—335°; основание, т. кип. 83,5°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4855, d_4^{20} 0,9200. Смешивают 10 *г* **II**, 9 *г* энантола и 1,2 *г* 98%-ной HCOOH при —10° и быстро нагревают до 110°, через 15 мин. охлаждают, добавляют 1,2 *мл* HCOOH, нагревают при 115° 20 мин., охлаждают, добавляют 1,2 *г* HCOOH, нагревают до 120°. Получают 1-*н*-гептил-2,5-диметилпиперидин, выход 2,5 *г*, т. кип. 96,5—97,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 0,9132. Смесь 20 *г* **V**, 26,8 *г* пиперидина и 18 *г* 98%-ной HCOOH нагревают 3 часа при 117—125°, получают 1,2,5-триметил-4-пиперидилпиперидин, выход 1 *г*, т. кип. 119,5—120°/9,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4923, d_4^{20} 0,9324; дииодметилат, т. пл. 211—212,5° (из сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 13999. Н. Ш.

58068. Гетероциклические соединения. XXXIV. Синтез 4-пиперидонов, 4-пиперидолов и их эфиров, содержащих при азоте кетоалкильные радикалы. Назаров И. Н., Черкасова Е. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2512—2519

Синтезированы замещ. пиперидоны-4 $\overline{N(R)CH(CH_3)CH_2COCH(CH_3)CH_2}$ (I), полученные присоединением к **I** (R = H) (**Iа**) α, β-непредельных кетонов, а также действием на **Iа** β-метоксикетонов и галоидзамещ. кетонов. Установлено, что присоединение кетонов с незамещ. винильной группой — метилвинилкетона и 1,1-диметилдивинилкетона (**II**) к NH-группе **Iа** проходит легко, и **I** (R = $CH_3COCH_2CH_2$) (**Iб**) и **I** (R = $(CH_3)_2C = CHCOCH_2CH_2$) (**Iв**) соответственно, получаются с выходом ~60%. С пропенилизопропенилкетоном (**III**) р-ция идет значительно труднее и выход **I** (R = $=CH_2 = C(CH_3)COCH_2CH(CH_3)$) (**Iг**) не превышает 30%. **Iб**, **Iв** и **Iг** с выходом 15—20% получены также при действии на **Iа** соответственно 1-метоксибутанона-3 (**IV**), 1-метокси-5-метилгексен-4-она-3 (**V**) и 1,5-диметокси-2-метилгексанона-3 (**VI**) в присутствии воды. Гидрирование **Iв** и **Iг** получены **I** (R = $(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH_2$) (**Iд**) и **I** [R = $(CH_3)_2CHCOCH_2CH(CH_3)$] (**Iе**). **Iд** образуется также при нагревании β-метоксиэтилизобутилкетона (**VII**) с **Iа** в присутствии воды. Действием $BrCH_2COCH_3$ и $BrCH_2COC_6H_5$ на **Iа** получены **I** (R = CH_3COCH_2) (**Iж**) и **I** (R = $C_6H_5COCH_2$) (**Iз**) с почти колич. выходом. Действием на **Iа** α-бромциклогексанона (**VIII**) и $C_6H_5C(CH_3)(OH)CH_2Br$ (**IX**) были получены также **I** (R = $\overline{CO(CH_2)_4CH}$) (**Iи**) и **I** [R = $\overline{=C_6H_5C(CH_3)(OH)CH_2}$] (**Iк**). Пиперидолы-4 (**X**) легко получаются из **X** (R = R′= H) (**Xа**) и $BrCH_2COCH_3$ или $BrCH_2COC_6H_5$; при этом образуются соответственно **X** (R = CH_3COCH_2, R′= H) (**Xб**) и **X** (R = $C_6H_5COCH_2$, R′ = H) (**Xв**) с высоким выходом. **Xб** и **Xв** превращены в эфиры уксусной, пропионовой и бензойной к-т (**Xг-и**). Эти эфиры не обладают ясно выраженным обезболивающим или спазмолитич. действием. Смесь 5 *г* **Iа**, 4,83 *г* **IV** и 1,3 *мл* воды нагревают 6,5 часа при 140—150°, при охлаждении подкисляют разб. HCl (1 : 1), экстрагируют эфиром **IV**, водн. слой нейтрализуют KOH и выделяют 2 *г* **Iб**, т. кип. 111—112°/1,5 *мм*, *n* (здесь и далее $n^{20}D$) 1,4810, *d* (здесь и далее d_4^{20}) 1,0760; иодметилат, т. пл. 191—192° (из сп.). Смесь 14,6 *г* **Iа** и 15 *г* **III** нагревают 11 час. при 75—80°, 5 час. при 100° и 1 час при 120° и получают 9 *г* **Iг**, т. кип. 138—139°/1,5 *мм*, *n* 1,4850, *d* 0,9777;

$\overline{N(R)CH(CH_3)CH_2CH(OR')\,CH\,(CH_3)CH_2}$ **X**

г — е R = CH_3COCH_2; ж — и R = $C_6H_5COCH_2$; г, ж R′ = CH_3CO; д, з R′ = C_2H_5CO; е, и R′ = C_6H_5CO

иодметилат, т. пл. 185—186° (из сп.). Смесь 5 *г* **Iа**, 8,7 *г* **VI** и 1,7 *мл* воды нагревают 10 час. при 110—115° и получают 2,1 *г* **Iг**, т. кип. 144—148°/4 *мм*, *n* 1,4858 (20,5°). Гидрированием 4,2 *г* **Iг** в 35 *мл* спирта над Ni-катализатором получают 1,5 *г* **Iе**, т. кип. 111—113°/1,5 *мм*, *n* 1,4766, *d* 0,9815; иодметилат, т. пл. 190—190,5° (из сп.). Из 23,7 *г* **Iа** и 20,5 *г* **II** получают при нагревании (8 час., 65°) 27 *г* **Iв**, т. кип. 134—135°/1,5 *мм*, *n* 1,4855, *d* 0,9997; иодметилат, т. пл. 184—185° (из сп.). При нагревании 15 *г* **Iа** и 18,8 *г* **V** (10 час., 140°) в присутствии 3,5 *мл* воды получают 3,7 *г* **Iв**. При взаимодействии 12,5 *г* **Iа** с 15,9 *г* **VII** в присутствии 3 *мл* воды (10 час., 120°) получают 2,8 *г* **Iд**, т. кип. 125—127°/1,5 *мм*, *n* 1,4738, *d* 0,9761; иодметилат, т. пл. 187—188° (из сп.). Гидрированием 8,7 *г* **Iв** в 60 *мл* спирта над Ni-катализатором получают 6,2 *г* **Iд**, т. кип. 123—125°/1,5 *мм*, *n* 1,4740. К 35,4 *г* **Iа** в 10 *мл* абс. эфира прибавляют 19,1 *г* $BrCH_2COCH_3$ в 15 *мл* абс. эфира, через ~12 час. кипятят 30 мин., из осадка обработкой водн. р-ром NaOH выделяют 15 *г* **Iа**. Из эфирного р-ра отгоняют р-ритель, остаток нейтрализуют HCl (1 : 1) и выделяют 18,2 *г* **Iж**, т. кип. 105—107°/1 *мм*, *n* 1,4760, *d* 1,0268; пикрат, т. пл. 154—155,5° (из сп.). **Iж** с меньшим выходом получают также действием $ClCH_2COCH_3$ на **Iа**. Смешивают 11,8 *г* $BrCH_2COC_6H_5$ в 55 *мл* абс. эфира с 15,1 *г* **Iа**, оставляют на ~12 час., кипятят 5 час. и получают 8 *г* **Iз**, т. пл. 75—76° (из 30%-ного сп.). 20 *г* **Iа** в 25 *мл* диоксана и 31,1 *г* **VIII** в 25 *мл* диоксана нагревают 6 час. при 130° и получают 2 *г* **Iи**, т. пл. 186—187° (из 30%-ного сп.). Смешивают 10,5 *г* **Iа** и 8,81 *г* **IX** в 40 *мл* абс. эфира, через ~12 час. нагревают 3 часа, из фильтрата отгоняют эфир, остаток обрабатывают HCl (1 : 1), извлекают нейтр. в-ва, водн. слой насыщают NaOH, экстрагируют эфиром, из экстракта отгоняют **Iа**, оставшееся масло растворяют в эфире, пропускают сухой HCl и получают 2 *г* хлоргидрата **Iк**, т. пл. 121—123° (из ацетона). Смесь 12,9 *г* **Xа**, 50 *мл* безводн. спирта и 15,1 *г* $BrCH_2COCH_3$ оставляют на ~ 12 час., кипятят 4 часа и получают 14,5 *г* бромгидрата **Xб**, т. пл. 209—211°; **Xб**, выход 10,3 *г*, т. кип. 139—140°/3 *мм*, 132—133°/2 *мм*, 115—117°/0,5 *мм*. Смешивают 5,25 *г* **Xб** и 21 *мл* $(CH_3CO)_2O$, насыщ. сухим HCl, через ~12 час. нагревают 4 часа, вновь насыщают сухим HCl и получают 8 *г* хлоргидрата **Xг**, т. пл. 194—196° (эф. из сп.). 5 *г* **Xб** смешивают с избытком $(C_2H_5CO)_2O$, насыщ. сухим HCl, через ~12 час. получают 7 *г* хлоргидрата **Xа**, т. пл. 181,5—183° (эф. из сп.). Смешивают 10,3 *г* **Xб** и 44 *г* C_6H_5COCl, насыщ. сухим HCl, через ~12 час. нагревают 6 час. при 115—120° и получают 17 *г* хлоргидрата **Xе**, т. пл. 205—206,5° (эф. из сп.). 9,5 *г* **Xа** в 40 *мл* диоксана и 16 *г* $BrCH_2COC_6H_5$ в 40 *мл* диоксана нагревают 4 часа при 110—115°, в эфирный р-р пропускают сухой HCl, полученный гигроскопичный хлоргидрат нагревают с ацетоном 1,5 часа и получают 8 *г* хлоргидрата **Xв**, т. пл. 105—107°. Из 1,5 *г* хлоргидрата **Xв** и 7,5 *мл* CH_3COCl, насыщ. сухим HCl, получают 1,7 *г* хлоргидрата **Xж**, т. пл. 164—165° (эф. из сп.). Из 4,2 *г* хлоргидрата **Xв** и 21 *мл* C_2H_5COCl

получают 4,1 *г* хлоргидрата **Хз**, т. пл. 171—173° (эф. из сп.). Из 1,6 *г* хлоргидрата **Хв** и 7 *мл* C_6H_5COCl, насыщ. HCl, получают 2 *г* хлоргидрата **Хи**, т. пл. 191,5—193° (эф. из сп.). Ю. В.

58069. Получение DL-пиперидин-α-карбоновых кислот **Хаякава, Ногути** (DL-ピペリジン-α-カルボン酸塩酸塩の合成 早川忠男，野口順蔵)，日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 826—827 (япон.)

100 *г* оксима циклогексанона подвергают бекмановской перегруппировке порциями по 10 *г* (Eck, Marvel, Org. Synth., 1939, 19, 20). Смесь нейтрализуют по конго, обесцвечивают, подщелачивают 50%-ным р-ром 35 *г* NaOH, осторожно при интенсивном перемешивании, и все время поддерживая щел. р-цию, добавляют 124 *г* C_6H_5COCl и р-р 35 *г* NaOH в 35 *мл* воды, перемешивают еще 2 часа, фильтруют, подкисляют 10%-ной HCl по конго при охлаждении, причем образуется масло, кристаллизующееся при потирании; осадок промывают на фильтре 200 *мл* лигроина (при 60°) и петр. эфиром; получают 170 *г* ε-бензоиламинокапроновой к-ты (**I**), т. пл. 76—78°. 170 *г* **I** бромируют 29,7 *г* P и 460 *г* Br_2, горячий р-р выливают на лед, сироп промывают, обрабатывают насыщ. р-ром 200 *г* $KHCO_3$, нагревают (ниже 60°), фильтрат обесцвечивают насыщ. р-ром Na_2SO_3, подкисляют HCl; получают 206 *г* α-бром-ε-бензоиламинокапроновой к-ты (**II**), т. пл. 164—166°. 206 *г* **II** кипятят 20 час., с 1 *л* HCl (к-ты), удаляют C_6H_5COOH, фильтруют, обесцвечивают, упаривают, промывают эфиром; получают 156 *г* неочищ. α-бром-ε-аминокапроновой к-ты (**III**), т. пл. 105° (из сп.-эф.). 156 г неочищ. **III** растворяют в 120 *мл* воды, фильтруют, обесцвечивают, упаривают, извлекают абс. спиртом р-ритель, отгоняют в вакууме, остаток нагревают 1 час с 140 *мл* воды и 28 *мл* конц. HCl, обесцвечивают, упаривают в вакууме и высушивают при 80°; получают хлоргидрат DL-пиперидин-α-карбоновой к-ты, выход 78 *г*, т. пл. 259—260° (из горячей CH_3COOH).

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 11, 7566; Koji Nakanishi.

58070. Влияние внутреннего комплексообразования на устойчивость ендиолов. I. 2-пиридоин, 1-фенил-2-(пиридил-2')-1,2-этендиол и 1-фенил-2-(пиридил-4')-1,2-этендиол. **Бьюлер, Адлберг, Гленн** (The influence of chelation on the stability of enediols. I. 2-pyridoin, 1-phenyl-2-(2-pyridyl)-1,2,-ethenediol, and 1-phenyl-2-(4-pyridyl)-1,2-ethenediol. Buehler C. A., Addleburg John W., Glenn Dan M.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1350—1355 (англ.)

Показано, что мерой устойчивости ендиольной структуры в соединениях типа пиридоина (**I**) является их способность к внутреннему комплексообразованию (ВК). Ввиду наличия в **I** двух внутрикомплексных циклов, при гидрировании 2-пиридила с Pt (из PtO_2) при низком давлении присоединение H_2 не идет дальше образования **I**. При гидрировании 1-фенил-2-(пиридил-2')-этандиона-1,2 (**II**) сначала образуется соответствующий этендиол (**III**); последний имеет только один комплексный цикл и может присоединить еще 1 моль H_2 с образованием соответствующего этандиола. При гидрировании 1-фенил-2-(пиридил-4')-этандиона-1,2 (**IV**), ввиду неспособности промежуточного этендиола к ВК, он вообще не может быть выделен и р-ция приводит прямо к соответствующему этандиолу (**V**). К р-ру 30 *г* пиридин-2-альдегида в 50 *мл* пиридина (**VI**) и 200 *мл* воды прибавляют при ~100° р-р 2 *г* KCN в 10 *мл* воды и нагревают еще 30 мин.; получают **I**, выход 95%, т. пл. 156° (из **VI**); дибензоат, т. пл. 198°; *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 143,5°; моноацетат, выход 66%, т. пл. 117°; *п*-нитрофенилгидразон моноацетата, т. пл. 173,5° (разл.). Попытка метилировать **I** действием Na и CH_3J в жидком NH_3 или $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии NaOH приводит к расщеплению **I** и образованию соответственно амида или метилового эфира пиколиновой к-ты. К р-ру 4 *г* **I** в 180 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 1%-ного р-ра NaOH прибавляют при ~100° частями 2 *г* $NaBH_4$, упаривают до 50 *мл*, прибавляют р-р 3 *г* NaF в 200 *мл* воды, кипятят 30 мин. и экстрагируют 1,2-дипиридил-2-этандиол-1,2 $CHCl_3$, выход 3,2 *г*, т. пл. 153° (из ацетона и этилацетата). Р-р 0,01 моля **II** в 10 *мл* CH_3OH гидрируют при 3 *ат* над Pt (из PtO_2) до поглощения 0,01 моля H_2 и выделяют в атмосфере N_2, при 4—5° **III**, т. пл. 61°. К 50 *г* 1-фенил-2-(пиридил-4')-этанона-2 (оксим, т. пл. 135°) при 190—230° (баня) прибавляют понемногу 25 *г* SeO_2, нагревают до прекращения выделения воды, прибавляют по охлаждении 150 *мл* CH_3OH и из фильтрата выделяют **IV**, выход 28% (неочищ.), т. кип. 202—207°/17 *мм*, т. пл. 77° (из **VI** и сп.); хиноксалин (продукт р-ции с *о*-фенилендиамином), т. пл. 149°; монооксим, т. пл. 159°. Побочно выделяют 9,5 *г* в-ва $C_{13}H_9NO$ неустановленного строения, т. пл. 249°. При гидрировании **IV** Pt-катализатором по Гольдсмиту получают смесь **IV** и **V** (1 моль H_2) или **V** (2 моля H_2), т. пл. 166° (из сп. и **VI**). А. Т.

58071. Синтез изоникотиновой кислоты. **Абэ, Китагава, Исимура** (Isonicotinic acid hydrazideの合成. 阿部久二，北川康生，石村明)．藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 9, 969—972 (япон.; рез. англ.)

21,6 *г* $O(COCH_2)_2C(OH)COOH$ осторожно обрабатывают 100 *мл* 28%-ного NH_4OH, нагревают смесь 5 час. в автоклаве при 130—135° и 14—16 *кг/см*^{2}, удаляют избыток NH_3, добавляют по охлаждении 20%-ную HCl до pH 3, фильтруют, осадок растворяют в 10%-ном NH_4OH, обрабатывают углем, к фильтрату добавляют 10%-ную HCl до pH 3—3,2; получают 2,6-$(OH)_2$-4-COOH-C_5H_2N (**I**), выход 56,1%, выше 300° разлагается. 4,6 *г* **I** и 14,4 *г* $POCl_3$ нагревают в запаянной трубке 4—4,5 часа при 210—220°, выливают в ледяную воду, осадок промывают на фильтре водой, растворяют в 5%-ном р-ре NaOH, обрабатывают углем, фильтрат подкисляют 10%-ной HCl; получают 2,6-Cl_2-4-COOH-C_5H_2N (**II**), выход 80%, т. пл. 208—209° (из сп.). 5 *г* $KClO_3$ и 32 *г* PBr_3 нагревают 2—3 часа при 180—190°; получают $POBr_3$, выход 27,3 %, т. кип. 185—190°. 3,1 *г* **I** и 17 *г* $POBr_3$ нагревают 30 мин. при 170—180°, выливают в ледяную воду, оставляют на ночь, отфильтрованный осадок растворяют в 5%-ном р-ре NaOH, обрабатывают углем, подкисляют 10%-ной HCl; получают 2,6-Br_2-4-COOH-C_5H_2N (**III**), выход 70, 6%, т. пл. 184—185° (из сп.). После восстановления 3,84 *г* **II** с 3 *г* скелетного Ni в 120 *мл* 2%-ного р-ра NaOH добавляют 20%-ную HCl до pH 2,3—2,5; получают 4-$HOOCC_5H_2N$ (**IV**), выход 85,3%, т. пл. 304°; аналогично **IV** получена из **III**, выход 81%.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11420 K. Kitsuta.

58072. Химиотерапия экспериментального туберкулеза. II. Замещенные в ядре гидразиды изоникотиновой кислоты. **Ислер, Гутман, Штрауб, Фуст, Бёни, Штудер** (Chemotherapie der experimentellen Tuberkulose. II. Kernsubstituierte Isonicotinsäurehydrazide. Isler O., Gutmann H., Straub O., Fust B., Böhni E., Studer A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 1033—1046 (нем.; рез. англ.)

Для изучения антитуберкулезной активности аналогов гидразида изоникотиновой к-ты синтезированы и испытаны 26 соединений (**Iа—э**). Антитуберкулезная активность отмечена лишь у **Iа** и **Iб**. Синтез **Iа—Iж** (см. Tracy A. H., Elderfield R. C., J. Organ Chem.,

1941, 6, 70) осуществлен следующим образом: при конденсации эквимолекулярных кол-в NH_2COCH_2CN (**II**) и этоксалилкетона (**IIIа — ж**) в присутствии K_2CO_3 в ацетоне, а также в присутствии пиперидина или C_2H_5ONa в абс. спирте получали 2-алкил (или фенил)-4-карбэтокси-5-цианпиридоны-2 (**IVа—ж**). При кипячении 5 час. с 2—3 H_2SO_4 (1 : 1) **IV** превращали в 2-алкил (или фенил)-6-оксиизоникотиновые к-ты (**Vа—ж**), из которых действием PCl_5 (2,5 моля, смешение при 110°, 1 час при 140°, отгонка $POCl_3$, приливание 10 молей CH_3OH или сп.) получали эфиры 2-алкил (или фенил)-6-хлоризоникотиновых к-т (**VIа—ж**). При гидрировании **VI** над Pd/C при 20° получали эфиры 2-

COR; R^3, R^2, R^4, R^1; **I а—щ**; **V а—ж**; **VI а—ж, л, м**; **VII а—м, о**
$COCOOC_2H_5$, CH_2COR'; **III а—ж**
$COOC_2H_5$, NC, O, NH, R'; **IV а—ж**
COR, X; **I э** R=$NHNH_2$, X=H; **V э** R=X=OH; **VI э** R=OCH_3, X=Cl; **VII э** R=OCH_3, X=H

(не упоминаемые R здесь и далее означают H) **Iа—щ** R =$NHNH_2$ **Vа—ж** R=R^4=OH; **VIа—ж, л** R^4=Cl; **Iа**, **IIIа—VIIа** R^1=CH_3; **б** R^1=C_2H_5; **в** R^1=н-C_3H_7; **г** R^1=*изо*-C_3H_7; **д** R^1=*изо*-C_4H_9; **е** R^1 = =*трет*-C_4H_9; **ж** R^1=C_6H_5; **I, VIIз** R^3=CH_3; **I. VIIи** R^1=R^4=CH_3; **I, VIIк** R^1=CH_3, R^3=C_2H_5; **I, VI, VIIл** R^1=OCH_3; **I, VIIм** R^1= =OC_2H_5; **Iн** R^1=$NHNH_2$ R^4=Cl; **I, VIIо** R^1=OC_2H_5, R^4=Cl; **Iп** R^1=OC_3H_5, R^4=Cl; **Iр** R^1=R^4=OH; **Iс** R^1=R^4=Cl; **Iт** R^1=R^4= =NH_2; **Iу** R^1=R^4=OCH_3; **Iф** R^1=R^4=OC_2H_5; **Iх** R^1=R^4=OC_4H_9; **Iц** R^1=CH_3, R^4=OH; **Iч** R^1=CH_3, R^4=Cl; **Iш** R^1=R^4=CH_3, R^3= =NH_2; **Iщ** R^1=CH_3, R^2=OH, R^3=CH_2OH

алкил (или фенил)-изоникотиновых к-т (**VIIа—ж**). Из 1 моля **VII** в 150 *мл* спирта, 1,25 моля 65—85% $N_2H_4 \cdot H_2O$ (кипячение 3 часа, отгонка в вакууме) получали **I**. По этой схеме из **Vа** (Bardhan J. C., J. Chem. Soc., 1929, 2223) синтезирован **VIа** (R = OCH_3), выход 80%, т. пл. 60—61°. т. кип. 134—136°/17 *мм* и, далее, **VIIа** (R = OCH_3), выход 75%, т. кип. 108—110°/19 *мм*, т. пл. 4—5°, $n^{25}D$ 1,5069, и **Iа**, т. пл. 113—114° (из этилацетата или сп.); из **Vб** получен **VIб** (R = OC_2H_5), выход 86%, т. кип. 82—90°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5096 и, далее, **VIIб**, (R = OC_2H_5), выход 80%, т. кип. 130—131°/23 *мм*, $n^{25}D$ 1,4946, и **Iб**, т. пл. 76—78° (из бзл. или сп.). Из **IVв** (Gruber W. и др., Monatsh. Chem., 1950, 81, 83) получен **Vв**, т. пл. 277—279° (разл.), затем **VIв** (R = OCH_3), выход 89%, т. кип. 150—153°/16 *мм*, и, далее, **VIIв** (R = OCH_3), т. кип. 130—131°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4997, и **Iв**, т. пл. 74—76° (из бзл.); из **IIIг** (см. Lapworth A., J. Chem. Soc., 1902, 81, 1485) и **II** получен **IVг**, выход 70%, т. пл. 189—191° (из разб. сп.), затем **Vг**, т. пл. 343—345° (разл., из сп.), **VIг** (R = OCH_3), выход 80%, т. кип. 80—83°/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,5125, и, далее, **VIIг** (R = OCH_3), выход 70%, т. кип. 127—128°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4975, и **Iг**, масло, $n^{25}D$ 1,5624; из **IIIд** (Borsche W., Thiele K., Ber., 1923, **56**, 2132) и **II** получен **IVд**, выход 65%, т. пл. 152—154° (из сп.), затем **Vд**, т. пл. 277—278° (из разб. сп.), **VIд** (R = OC_2H_5), выход 70%, т. кип. 105—110°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5017, **VIIд** (R = OC_2H_5), т. кип. 146—147°/23 *мм*, $n^{25}D$ 1,4875, и **Iд**, т. пл. 74—76° (из этилацетата-петр. эф.). Продукт конденсации (ПК) **Iд** с ванилином (**VIII**) имеет т. пл. 191—193° (из сп.) (метод получения см. след. реферат), с хлорангидридом пальмитиновой к-ты (**IX**) — т. пл. 91—93° (из сп.); из **IIIе** (Rossi A., Schinz H., Helv. chim. acta, 1949, **32**, 1967) и **II** получен **IVе**, т. пл. 191—193° (из сп.), выход 70%, затем **Vе**, т. пл. 331—332° (из сп.), **VIе** (R = OCH_3), т. кип. 100—110°/0,5 *мм*, т. пл. 60—61°, и, далее, **VIIе** (R = OCH_3), выход 60%, т. кип. 129—130°/23*мм*, $n^{25}D$ 1,4950, и **Iе**, т. пл. 92—93° (из бзл.-петр. эф.). ПК с **IX** — т. пл. 87—91° (из разб. сп.); из **IIIж** (Beyer C., Claisen, Ber., 1887, **20**, 2178) и **II** (при 60° в спирте, в присутствии пиридина) получен **IVж**, выход 60%, т. пл. 228—230° (из лед. CH_3COOH), затем **Vж**, т. пл. 330° (разл., из лед. CH_3COOH), **VIж** (R = OC_2H_5), выход 75%, т. кип. 185°/2 *мм*, т. пл. 89° (из 80%-ного сп.), и далее **VIIж** (R = OC_2H_5), выход 95%, т. пл. 42—43° (из петр. эф.), т. кип. 134—138°/0,1 *мм*, и **Iж**, т. пл. 127—128° (из этилацетата). Аналогично из 2-этоксалилциклогексанона (Kötz A., Michels A., Liebigs Ann. Chem., 1906, **350**, 204) и **II** (конденсация в присутствии C_2H_5ONa в спирте 18 час., ~20°) получен этиловый эфир 2,3-тетраметилен-5-циан-6-(1H)-пиридонкарбоновой-4 к-ты, выход 50%, т. пл. 204—207° (из CH_3OH), затем (**Vэ**), т. пл. 293—296° (из сп.), (**VIэ**), выход 57%, т. кип. 180—185°/20 *мм*, т. пл. 63—64° (из лигр.) (**VIIэ**), т. кип. 93—94°/0,01 *мм*, и **Iэ**, т. пл. 135—136° (из бзл.-петр. эф. или CH_3OH-эф.). Из β-пиколина по ранее описанному методу (Van Dorp D. A., Arens J. F., Recueil trav. chim., 1947, **66**, 189) получен (**VIIз**) (R = OC_2H_5), выход 10—20%, т. кип. 120—122°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5000, и затем, **Iз**, т. пл. 127—128° (из этилацетата или сп.-бзл.); ПК **Iз** с **VIII** имеет т. пл. 242—244 (из сп.), с **IX** — т. пл. 129—132° (из сп.); 1-(3-метилизоникотинил)-2-изопропилгидразин (метод получения см. след. реферат), т. пл. 104—108° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из альдегидколлидина с выходом 2—3% получен (**VIIк**) (R = OC_2H_5), т. кип. 130—140°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4975, и затем **Iк**, т. пл. 150—152° (из сп.); ПК **Iк** с **VIII** имеет т. пл. 234—238° (из сп.), а с **IX** — т. пл. 132—136° (из сп.); 1-(2-метил-5-этилизоникотинил)-2-изопропилгидразин имеет т. пл. 132—134° (из бзл.-петр. эф.). Из 58,1 *г* 2,6-диметил-3-аминоизоникотиновой к-ты (**X**) (см. Gulland J. M., Robinson R., J. Chem. Soc., 1925, **127**, 1493) дезаминированием диазосоединения нагреванием с Zn-пылью с последующей этерификацией (350 *мл* сп., 60 *мл* H_2SO_4, 12 час.) получен (**VIIи**) (R = OC_2H_5), выход 29%, т. кип. 68—73°/0,05 *мм*, и затем **Iи**, т. пл. 151—152° (из этилацетата или CH_3OH-бзл.). **Iл—Iх** получали из 2,6-дихлоризоникотиновой к-ты (**XI**), ее метилового (**XII**) или этилового (**XIII**) эфиров заменой Cl на NH_2, $NHNH_2$, OR. 82,4 *г* **XII** и р-р CH_3ONa (из 9,2 *г* Na и 400 *мл* абс. CH_3OH) кипятили 10 час., получали **VIл**, (R = OCH_3), выход 84%, т. пл. 102—104°. Из 60,5 *г* **VIл** (R = OCH_3) при гидрировании (300 *мл* CH_3OH, 6 *мл* воды, 32 *г* CH_3COOK, 20 *г* 5%-ного Pd/C, 760 *мм* рт. ст. ~20°) получено 45,7 *г* **VIIл** (R = OCH_3), т. пл. 33—35°, и, затем, **Iл**, выход 86%, т. пл. 135—138° (из сп.). Аналогично из (**VIIо**) (R = OCH_3) получен **Iо**, выход 80%, т. пл. 188—190° (из сп.). По той же схеме из 38,2 *г* **XI** получена **VIIо** (R = OH), выход 74%, т. пл. 163—165° (из сп.), которая действием $SOCl_2$ (75 *мл* на 20 *г* к-ты, кипячение 3,5 часа) превращена в хлорангидрид (выход 20,8 *г*, т. кип. 85—100°/0,1 *мм*), затем нагреванием с 150 *мл* CH_3OH в соответствующий метиловый эфир, из которого получен (**VIIм**) (R = =OCH_3), т. кип. 107—110°/13 *мм*, и, далее, **Iм**, выход 95%, т. пл. 146—149° (из бзл.-сп.). Кипячением (6 час.) 53,7 *г* **XI** с аллилатом Na (из 14,26 *г* Na и 37,2 *г* абс. C_3H_5OH в 500 *мл* ксилола) получена 2-аллилокси-6-хлоризоникотиновая к-та, через хлорангидрид (т. кип. 93°/0,08 *мм*) и метиловый эфир превращенная в **Iп**, т. пл. 126—130° (из бзл.). Из 52,5 *г* 2,6-диметоксиизоникотиновой к-ты (см. РЖХимБх, 1955, 2968) (этерификация кипячением с 500 *мл* абс. CH_3OH и 3 *мл* конц. H_2SO_4, с последующим действием на метиловый эфир $N_2H_4 \cdot H_2O$) получен **IV**, выход 67%, т. пл. 163,5—165,5° (из CH_3OH). Из хлорангидридов 2,6-диэтокси- и 2,6-дибутоксиизоникотиновой к-ты (см. Büchi и др., Helv. chim. acta, 1947, **30**, 507) через этиловые эфиры получены соответственно **Iф**, т. пл. 128,5—132° (из 30%-ного CH_3OH), и **Iх**, т. пл. 96—98° (из 85%-ного CH_3OH или 30%-ного сп.). Из 25 *г* ме-

тилового эфира **Va** и 15 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (250 *мл* CH_3OH, кипячение 1 час, разбавление 250 *мл* воды) получено 15 *г* **Iц**, т. пл. 275—280° (разл., из воды). Аналогично из метилового эфира **VIa** (123 *г*, 50 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, 200 *мл* CH_3OH) синтезирован **Iч**, выход 65 *г*, т. пл. 147—148° (из воды). 20 *г* **X** в 300 *мл* CH_3OH насыщали HCl (газом), кипятили 1 час, получен метиловый эфир **X**, т. пл. 61° (из петр. эф.), который превращен в **Iш**, т. пл. 132° (из сп.). 24,5 *г* лактона 2-метил-3-окси-5-оксиметилизоникотиновой к-ты (Huff J. W. и др., J. Biol. Chem. 1944, 155, 345) 6,5 часа кипятили с 2 *л* спирта и 18 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, получено 24,7 *г* **Iц**, т. пл. 179° (из сп.). Получение **Iн**, т. пл. 211—213° (из разб. сп.), **Ic**, **Iт** описано ранее (Meyer H., Beck E., Monatsh. Chem., 1915, **36**, 731). В. П.

58073. Химиотерапия экспериментального туберкулеза. III. Производные гидразида 2-метилизоникотиновой кислоты. Ислер, Гутман, Штрауб, Фуст, Бёни, Штудер (Chemotherapie der experimentellen Tuberkulose III. Derivate des 2-Methyl-isonicotinsäurehydrazids. Isler O., Gutmann H., Straub O., Fust B., Böhni E., Studer A.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 1046—1060 (нем.; рез. англ.)

Для изучения антитуберкулезной активности из гидразида 2-метилизоникотиновой к-ты (**I**) получены продукты конденсации с альдегидами и кетонами, N-алкилзамещ. и N-ацетильные производные, а также аналогичные производные гидразидов 2-этил-(**II**), 2-пропил-(**III**) и 2-изопропилизоникотиновой (**IV**) к-т. Аномальным образом реагируют с **I** лишь CH_2O (образуется труднорастворимый полимер) и окись мезитила (2 моля на 1 моль **I**). N-алкилзамещ. **I** получают прямым алкилированием **I** галоидалкилами, гидрированием продуктов конденсации **I** с кетонами или р-цией хлорангидрида 2-метилизоникотиновой к-ты (**V**) с алкилгидразинами. N-ацильные производные **I** получают действием хлорангидридов к-т на **I**. К р-ру 38 *г* **I** в 120 *мл* воды при 35° прибавляют 22 *г* 38%-ного формалина и через 2 часа отфильтровывают осадок; выход продукта конденсации 88%, т. пл. 143° (после возгонки в вакууме) и 160—161° (из сп.). 11 *г* **I**, 10 *мл* C_2H_5CHO и 50 *мл* CH_3OH кипятят 30 мин. и отгоняют CH_3OH, получают 1-(2-метилизоникотинил)-2-(*н*-пропилиден)-гидразин, выход 80%, т. пл. 116—118° (из бзл). Аналогично получают следующие 1-(2-метилизоникотинил)-2-алкилиден(арилиден)-гидразины: изобутилиден, выход 70%, т. пл. 126—128° (из бзл.); кротилиден, выход 90%, т. пл. 135—138° (из C_6H_6-CH_3OH); 3-окси-2,2-диметилпропилиден (кипячение 3 часа), выход 70%, т. пл. 147—150° (из бзл.-сп.); 8-[2,6,6-триметилциклогексен-(1)-ил]-2,6-диметилоктатриен-(2,4,6)-илиден (кипячение в сп. в токе N_2 3,5 часа), выход 79%, т. пл. 164—167°; бензилиден, выход 89%, т. пл. 151—153° (CH_3OH-вода), циннамилиден (кипячение 5—10 мин.), выход 83%, т. пл. 183—185° (из CH_3OH); *п*-оксибензилиден (нагревание в воде, несколько минут), выход 85%, т. пл. 262—264° (из сп.); анизилиден (кипячение в сп., 2 часа), выход 65%, т. пл. 156—159°; ванилилиден (нагревание в воде, несколько минут), выход 92%, т. пл. 229—231° (из сп.); 2-окси-3-метоксибензилиден (в сп.), выход 84%, т. пл. 185—187° (из сп.); пиперонилиден, выход 88%, т. пл. 162—165° (из водн. сп.); *п*-нитробензилиден, выход 100%, т. пл. 229—230°; *п*-ацетаминобензилиден (в водн. сп.), выход 85%, т. пл. 240—243° (из сп.); *п*-диметиламинобензилиден, выход 100%, т. пл. 188-190° (из CH_3OH); фурфурилиден, выход 75%, т. пл. 154—156° (из водн. CH_3OH), 5-нитрофурфурилиден (в водн. CH_3OH), выход 77%, т. пл. 228—229° (из сп.); 3-пиридилметилен (в воде), выход 80%, т. пл. 158—159° (из сп.-этилацетата). Из 6 г **I** и 4,1 *мл* 30%-ного водн. глиоксаля (**VI**) получают *бис*-(2-метилизоникотинил)-гидразон **VI**, выход 85%, т. пл. 323—324° (разл.). Из 31 *г* **I**, 16 *г* 2,5-диэтокситетрагидрофурана (в воде) получают 40% *бис*-(2-метилизоникотинил)-гидразон янтарного альдегида, т. пл. 180—181° (из сп.-петр. эф., 1 : 3). Из 27 *г* **I**, 15 *г* 4-окси-5-метоксиизофталевого альдегида (**VII**) получают *бис*-(2-метилизоникотинил)-гидразон **VII**, выход 100%, т. пл. 187—190°. Из 10 *г* **I** и 150 *мл* ацетона (кипячение, 1 час) получено 1-(2-метилизоникотинил)-2-изопропилиденгидразин (**VIII**), выход 100%, т. пл. 160° (из ацетона). Аналогично из других кетонов и кетокислот получают следующие 2-замещ. 1-(2-метилизоникотинил)-гидразины: 2-[бутилиден-(2)] (в сп.), выход 81%, т. пл. 100—105° (из бзл.), 2-(3-пентилиден) (**IX**), выход 64%, т. пл. 94—97° (из петр. эф.), 2-(1-карбоксиэтилиден) (в CH_3OH), выход 63%, т. пл. 196—197° (разл.; из воды), 2-[4-карбоксибутилиден-(2)], выход 97%, т. пл. 194—196° (из воды), 2-(1,3-дикарбоксипропилиден) (в воде), выход 54%, т. пл. 176—177° (из воды), 2-циклогексилиден (в воде), выход 83%, т. пл. 159—162° (из воды), 2-(1-фенилэтилиден) (в CH_3OH), выход 78%, т. пл. 174—178°, 2-(1-фенилпропилиден), выход 15%, т. пл. 153—155° (из CH_3OH-вода), 2-[1-(*п*-оксифенил)-этилиден] (в сп.), выход 100%, т. пл. 231—233° (из сп.), 2-[1-(2-фурил)-этилиден] (в 50%-ном сп.), выход 71%, т. пл. 157—158° (из воды-CH_3OH, 25 : 1), 2-[1-(2-тиенил)-этилиден], выход 62%, т. пл. 182—184° (из бзл.-сп., 20 : 1). Из 15,1 *г* **I** и 4,9 *г* окиси мезитила получают 1-(2 метилизоникотинил)-2- {4-метил-4- [2-(2-метилизоникотинил)-гидразино]-пентилиден-(2)} -гидразин. Из 31 *г* **I**, 8,6 *г* диацетила (**X**) получают *бис*-(2-метилизоникотинил)-гидразон **X**, выход 57%, т. пл. 261—263° (разл.). Из 5 *г* **VIII** при гидрировании (40 *мл* сп., 0,1 *г* PtO_2, 4 часа) получают 1-(2-метилизоникотинил)-2-изопропилгидразин (**XI**), выход 70%, т. пл. 124° (из CCl_4 или эф.). Синтезированы следующие 2-алкилзамещ. 1-(2-метилизоникотинил)-гидразины: 2-(3-пентил) при гидрировании **IX**, выход 73%, т. кип. 148—149°/0,2 *мм*, n_D^{21} 1,5345; 2,2-диметил — из хлоргидрата **V** (полученного кипячением 27,4 *г* 2-метилизоникотиновой к-ты с 80 *мл* $SOCl_2$) в пиридине и 19,3 *г* $(CH_3)_2NNH_2 \cdot HCl$, выход 61%, т. пл. 118—121,5° (из бзл.); 2,2-диэтил — из хлоргидрата **V** и $(C_2H_5)_2NNH_2 \cdot HCl$, выход 22%, т. пл. 92—95° (из бзл.-петр. эф.); 2,2-диаллил — из хлоргидрата **V** и $(C_3H_5)_2NNH_2$, выход 58%, т. пл. 72—75° (из бзл.-петр. эф., 1 : 2); 2,2-диизопропил (**XII**) — из 38,6 *г* **XI** и 4,6 *г* Na в 200 *мл* абс. спирта при кипячении (4 часа) с 27 *г* *изо*-C_3H_7Br, выход 54%, т. пл. 126—128,5° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1), 2-изопропил-2-*D*-глюкозил (**XIII**) — при кипячении (~12 час.) смеси 38,6 *г* **XI**, 36*г* *D*-глюкозы, 2,5 *г* NH_4Cl и 350 *мл* абс. спирта, выход 49%, т. пл. 160,5° (разл.; из сп.). Смешивают р-ры 30 *г* **I** в 300 *мл* спирта, 11,9 *г* KOH в 15 *мл* воды, 12 *мл* CS_2, получают K-соль 2-(2-метилизоникотинил)-дитиокарбазиновой к-ты, выход 85%, разлагается без плавления выше 250°. Смесь 15,8 *г* **I**, 150 *мл* пиридина, 27,5 *г* $C_{15}H_{31}COCl$ (**XIV**) нагревают 1 час при 100°, получают 1-(2-метилизоникотинил)-2-пальмитоилгидразин (**XV**), выход 54%, т. пл. 112—115°. Аналогично из **I** и хлорангидридов к-т получают следующие 1-(2-метилизоникотинил)-2-ацилгидразины: ундецен-(10)-оил, выход 60%, т. пл. 105—108° (из этилацетата-петр. эф.); 1-метилциклогексаноил, выход 79%, т. пл. 135—136° (из этилацетата); 2-фуроил, выход 46%, т. пл. 217—219°; 2-изоникотинил, выход 71%, т. пл. 209—211° (из воды); 2-метилизоникотинил, выход 55%, т. пл. 204—205° (из этилацетата); 2,6-диэтоксиизоникотинил, выход 67%, т. пл. 174—176° (из этилацетата); 2-метоксиизоникотинил (**XVI**), выход

70%, т. пл. 198—199° (из CH_3OH-этилацетата) (хлорангидрид 2-метоксиизоникотиновой к-ты (**XVII** — к-та) с т. кип. 100—105°/12 *мм* синтезирован из **XVII** с т. пл. 198—203°, которая в свою очередь получена при щел. гидролизе метилового эфира **XVII**); 2-этоксиникотинил (из хлорангидрида 2-этоксиизоникотиновой к-ты (**XVIII** — к-та), выход 50%, т. кип. 100—104°/8 *мм*, т. пл. 184—185° (из сп.-этилацетата)]. Из **II**, **III** и **IV** при действии ванилина (**XIX**) получают соответственно следующие 1-(2-алкилизоникотинил)-2-ванилилиденгидразины: 2-этил (из 28 *г* **II** и 25,7 *г* **XIX** (в воде)), выход 91%, т. пл. 214—216° (из сп.); 2-пропил (из 5,37 *г* **III** и 4,56 *г* **XIX**), выход 91%, т. пл. 177—180° (из сп.); 2-изопропил (из 13,8 *г* **IV** и 11,7 *г* **XIX**), выход 92%, т. пл. 204—206° (из сп.). 40 *г* **II** кипятят с 1 *л* ацетона, получают 1-(2-этилизоникотинил)-2-изопропилидендигидразин (**XX**), выход 70%, т. пл. 123° (из ацетона). При гидрировании 35 *г* **XX** (300 *мл* сп., 0,7 *г* PtO_2) получают соответствующий 2-изопропилгидразин, выход 85%, т. пл. 77° (из бзл.-петр. эф.). Из **II**, **III** и **IV** при действии **XIV** получают следующие 1-(2-алкилизоникотинил)-2-пальмитоилгидразины: 2-этил (из 24 *г* **II**, 37,8 *г* **XIV**, в 200 *мл* пиридина, (кипячение, 1 час), выход 42%, т. пл. 97—100° (из сп.); 2-пропил (из 18,8 *г* **III** и 27,5 *г* **XIV**), выход 60%, т. пл. 95—97° (из сп.); 2-изопропил (из 30,8 *г* **IV** и 45 *г* **XIV**), выход 64%, т. пл. 89—92° (из сп.). Получение **II**, **III**, **IV** и метиловых эфиров **XVII** и **XVIII** описано ранее (см. сообщение II, пред. реф.). Антитуберкулезная активность (АТ) продуктов конденсации **I** с альдегидами и кетонами, при меньшей токсичности, примерно равна АТ **I**. Из N-алкилзамещ. **I** высокой АТ обладают **XI** и **XII**, **XIII** мало токсичен. Из N-ацильных производных **I** наиболее активны **XV** и **XVI**. Производные **II**, **III** и **IV** практически неактивны. В. П.

58074. Непредельные амины. III. Введение двойной связи в α,β-положение посредством меркурацетата: $\Delta^{1(10)}$-Дегидрохинолизидин. Л е о н а р д, Х е й, Ф у л м е р, Г а ш (Unsaturated amines. III. Introduction of α,β-unsaturation by means of mercuric acetate: $\Delta^{1(10)}$-dehydroquinolizidine. L e o n a r d Nelson J., H a y A l l a n S., F u l m e r R i c h a r d W., G a s h V i r g i l W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 439—444 (англ.)

При действии $(CH_3COO)_2Hg$ (**I**) хинолизидин (**II**) превращается в $\Delta^{1(10)}$-дегидрохинолизидин (**III**). Положение двойной связи установлено на основе определения ИК- и УФ-спектров, р*K*а, активного водорода, продуктов восстановления $LiAlH_4$ и р-ции Гриньяра с α,β-ненасыщ. солью. При действии на **III** к-т образуются соли (**IV**), при действии CH_3J — соль (**V**). **IV** ($X = ClO_4$) с CH_3MgJ образует 10-метилхинолизидин (**VI**). Строение **VI** подтверждено сравнением со всеми 8 изомерами метилхинолизидина. 1- и 3-метилхинолизидины (**VII**, **VIII**) были синтезированы впервые. Для сравнения с **III** был синтезирован изомерный ему $\Delta^{1(2)}$-дегидрохинолизидин. Рассмотрен механизм дегидрирования **II**. Из **II** и $HClO_4$ в CH_3OH получают перхлорат **II**, т. пл. 149—150° (из $CH_3COOC_2H_5$+ эф.); ИК-полосы в нуйоле 2040 *см*$^{-1}$ и 3040 *см*$^{-1}$; HJ-соль **II**, т. пл. 241,5—242° (из сп.). Смесь 0,0157 моля **II**, 0,0628 моля **I** в 100 *мл* 5%-ной CH_3COOH нагревают при 100°, 1,5 часа, насыщают H_2S, удаляют осадок центрифугированием, подщелачивают 40%-ным NaOH, извлекают эфиром, обрабатывают $HClO_4$ до кислой р-ции на конго, выход **IV** ($X = ClO_4$) 59%, т. разл. 234—235° (из сп.), ИК-полосы 1696 *см*$^{-1}$ (>C = N<) и 2025 *см*$^{-1}$. 5 *г* **IV** ($X=ClO_4$) в 20 *мл* воды подщелачивают 40%-ным NaOH, извлекают эфиром, дистиллируют (ток N_2) выход **III** 68%, т. кип. 80°/18 *мм*, n_D^{28} 1,5116, ИК-полосы 1652 *см*$^{-1}$ (C = C) и 3020^{-1} *см* (≥C—H). Действием на перхлорат KJ получают **IV** (X = J), выход 100%, т. пл. 273—275° (из сп.); та же соль получена действием HJ на **III**; ИК-полоса 1688 *см*$^{-1}$, активный водород отсутствует, пикрат т. пл. 108—109° (из сп.). Из **III** и избытка CH_3J (**IX**) получают **V**, т. разл. ~278° (сп.+ толуол). 0,6 *г* **IV** ($X = ClO_4$) в 20 *мл* спирта гидрируют при 760 *мм* в присутствии Pt (из PtO_2), выход перхлората **II** 100%, идентичен описанному выше. 0,0263 моля $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира и 0,0147 моля **IV** ($X=ClO_4$) кипятят 3 часа, разлагают 40%-ным NaOH, извлекают эфиром, переводят в пикрат, т. пл. 197—198°, идентичен пикрату **II**; **III** в этих условиях практически не гидрируется. К 0,042 моля **IX** и 0,042 *г*-атома Mg в 100 *мл* эфира прибавляют 0,021 моль **IV** ($X = ClO_4$), кипятят 2 часа, разлагают р-ром NH_4Cl, Mg осаждают насыщ. р-ром NaF, подщелачивают 40%-ным NaOH, извлекают эфиром. Выход **VI** 72%, т. кип. 95—96°/20 *мм*, n_D^{28} 1,4859, пикрат, т. разл. 259,5—261,5° (из сп.), пикролонат, т. разл. 244,5—245,5° (из сп.); HJ-соль, т. разл. 215—217° (из сп.+ эф.). 1-кетохинолизидин восстанавливают $LiAlH_4$ в 1-оксихинолизидин (**X**), выход 82%, т. кип. 127—130°/18 *мм*, т. пл. ~60°, пикрат, т. пл. 174—175° (из сп.). 0,077 моля **X** в 100 *мл* C_6H_6 ацетилируют 0,127 моля $(CH_3CO)_2O$, выход 1-ацетоксихинолизидина (**XI**) 75%, т. кип. 78—79°/0,1 *мм*, n_D^{29} 1,4790, пикрат т. пл. 172—174° (из. сп.); HJ-соль, т. пл. 223—225° (из сп.). При пиролизе **XI** при 535° получен $\Delta^{1(2)}$-дегидрохинолизидин (**XII**), выход 31%, т. кип. 75—76°/20 *мм*, n_D^{28} 1,4917, пикрат, т. пл. 178—179° (из сп.); HJ-соль, т. пл. 209—210° (из сп.+ эф.); ИК-полоса 1660 *см*$^{-1}$ (C = C). 3-Кетохинолизидин восстанавливают $LiAlH_4$ в 3-оксихинолизидин (**XIII**), выход 89%, т. кип. 128°/14 *мм*, пикрат т. пл. 161,5—162,5° (из сп.); HJ-соль, т. пл. 214—215° (из сп.). 2-оксиметил-4-(2′-пиридил)-бутанол-1 (**XIV**) получают с выходом 67% восстановлением диэтил-β-(2-пиридил)-этилмалоната. 0,51 моля **XIV** в 250 *мл* диоксана гидрируют над 30 *г* хромита меди при 260° и 300 *ат* 6 час.; выход **VIII** 0,087 моля, т. кип. 75—80°/14 *мм*, и 0,238 моля 3-оксиметилхинолизидина, т. кип. 90—95°/2 *мм*. Рацематы **VIII** разделены дистилляцией на колонке. Пикраты рацематов: А, т. пл. 194,5—195,5°; Б, т. пл. 183—184° (из сп.); пикролонаты: А, т. пл. 248—250°, Б, т. пл. 208—209° (из сп.). Из диэтилметилмалоната, 2-винилпиридина, C_2H_5ONa и спирта получают по известной методике этил-α-метил-γ-(2-пиридил)-бутират (**XV**), выход 77%, т. кип. 111°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4868. 0,75 моля **XV** в 270 *мл* диоксана гидрируют на 22 *г* хромита меди при 260° и 300 *ат*, выход **VIII** 58%, т. кип. 82°/15,5 *мм*, n_D^{20} 1,4738, пикрат, т. пл. 182—183°, идентичен пикрату рацемата Б. 0,29 моля 1,3-дикарбэтокси-4-хинолизона в 400 *мл* диоксана гидрируют при 260° и 340 *ат* над 22 *г* хромита меди, выход **VII** 68%, т. кип. 75—77°/11 *мм*. Рацематы **VII** разделяют дистилляцией на колонке; пикрат А получают из фракции с т. кип. 79—81,5°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4740, т. пл. 192,5—193,5°; пикрат Б из фракции с т. кип. 85—87°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4757, т. пл. 161—162° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 28203. Ю. Р.

58075. Подпроизводные хинолина (1). К о л т о н (Quinoline derivatives of iodine (1). C o l t o n E r v i n), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6190—6191 (англ.)

Взаимодействием Ag-солей ароматич. к-т с иодом и хинолином (I) получен ряд соединений иода, координационно связанного с I, общей ф-лы $RCOOJ \cdot C_9H_7N$ (II). Ароматич. к-ту растворяют в спирте, подщелачивают р-ром Na_2CO_3, подкисляют разб. HNO_3 на лакмус, прибавляют р-р эквивалентного кол-ва $AgNO_3$, полученную Ag-соль промывают спиртом и высушивают при 70° в течение 24 час. К суспензии 9,6 *г* *n*-BrC_6H_4COOAg в 100 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют попеременно небольшими порциями при встряхивании 8 *г* J_2 и 4 *г* I, через 25 мин. прибавляют 50 *мл* $CHCl_3$, фильтруют AgJ и к фильтрату прибавляют 500 *мл* петр. эфира; получают II (R = *n*-BrC_6H_4), выход 68%, т. разл. 139—143°. Аналогично получают следующие II (приводятся R, выход в %, т. разл. в °C): C_6H_5, 73,4, 141—150; *м*-ClC_6H_4, 60,8, 121—124; *n*-ClC_6H_4, 76,8, 136—141; *o*-ClC_6H_4 38,4, 129—133; *o*-JC_6H_4, 43,1, 110—113; *м*-JC_6H_4, 75,3, 125—133; *o*-$NO_2C_6H_4$, 71,1, 122—127; *м*-$NO_2C_6H_4$, 23,8, 160—181. Ю. В.

58076. Исследования в области производных хинолина. XII. Ардашев Б. И., Тертов Б. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 1, 218—223

Исследовано образование фенилхинолинов (I) из коричного альдегида (II) и ариламинов (III). Выходы I в среде H_3PO_4 больше, чем в HCl или H_2SO_4. Лучшие выходы получаются при синтезе из анилов II. В соответствии с предложенным механизмом р-ции (РЖХим, 1955, 9435) в кислой среде образуются 2-фенилхинолины (IV), а при высокой т-ре над Al_2O_3 — 4-фенилхинолины (V). При получении IV из анилов II в кислой среде может происходить переаминирование с замещением менее основного амина на более основной. Показано, что 8-замещ. IV не образуют пикратов, вероятно из-за пространственных затруднений. Аналогично описанному ранее (см. сообщение XI РЖХим, 1954, 49708) взаимодействием метилэтилкетона с ацетилированными ариламинами получены (указаны выход %, т. кип., т. пл., т. пл. пикрата в °C): 3,4-диметилхинолин, 18,5, —, 73—74 (из *н*-гексана), 217; 3,4,6-триметилхинолин, 20, ∼300, 67, 236; 3,4,8-триметилхинолин, 20,5, ∼295, 56, 225; 3,4,6,8-тетраметилхинолин, 32, —, 89, 210. К 14 *г* анилина, 7 *г* нитробензола и 45 *г* 98—99%-ной H_3PO_4 при 130—140° за 2 часа прибавляют 25 *г* II, затем 50 *мл* разб. HCl (1 : 3), кипятят 15—20 мин. и выделяют 2-фенилхинолин (IVа), выход 23,5%, т. пл. 83° (из сп.); пикрат, т. пл. 187°. Аналогично синтезированы следующие IV (указаны заместители, выход %, т. пл. в °C (из сп.)): 6-метил (IVб), 23,5, 69; 8-метил (IVв), 9,3, 48; 6,8-диметил (IVг), 15, т. кип. 330—350°; 6-метокси (IVд), 17,6, 133; 8-метокси, 9, —. К смеси 18 *г* *n*-толуидина, 7 *г* *n*-нитротолуола и 30 *г* H_3PO_4 при 150° (т-ра бани) за 30 мин. прибавляют 18 *г* 4-метиланила II (VI) (т. пл. 82°), выдерживают 3 часа при 160—170° и выделяют IVб, выход 49%, Аналогично синтезированы следующие IV (указаны заместитель в исходном аниле II, т. пл. в °C, полученное в-во, выход в %): незамещ. (VII), 107, IVа, 47,5; 2-метил (VIII), 73, IVв, 41; 2,4-диметил (IX), 80, IVг, 35; 4-метокси (X), 123, IVд, 53,5. Аналогично из 16 *г* VII и 20 *г* *n*-анизидина получают IVа, выход 35%; из 20 *г* X и 16 *г* анилина — IVа, выход 26%; из 18 *г* VI и 15 *г* *o*-толуидина — IVв, выход 22%, Смесь соответствующего анила II с Al_2O_3 нагревают в токе сухого воздуха при 400—450°; получены следующие V (указаны исходный анил, т. пл. пикрата в °C, заместители в полученном V, выход в %, т. пл. пикрата в °C): VII, 119, незамещ. 8,2, 225; VI, 167, 6-метил, 12,214; VIII, 159, 8-метил, 16,217; 3-метиланил II (т. пл. 126°), 158, возможно — смесь изомеров (т. пл. 129°), 40, 6, 207; IX, 160, 6,8-диметил, 21, 215; X, 177°, 6-метокси, 15, 197. А. Г.

58077. Фунгицидная активность и химическое строение. Часть IV. Синтез 5-*н*-алкил-8-оксихинолинов. Вудкок (Fungicidal activity and chemical constitution. Part IV. Synthesis of 5-*n*-alkyl-8-hydroxyquinolines. Woodcock D.), J. Chem. Soc., 1955, Dec. 4391—4393 (англ.)

В связи с изысканием фунгицидных соединений синтезирован ряд 5-*н*-алкил-8-оксихинолинов. Найдено, что р-ция Скраупа с 4-*н*-алкил-2-аминофенолами лучше всего проходит в присутствии As_2O_5, хотя и в этом случае выходы низки. Причиной низких выходов, возможно, является окисление алкильной группы, которое происходит особенно легко при наличии разветвленных цепей. Показано, что при р-ции Скраупа с 2-амино-4-*трет*-бутилфенолом в присутствии As_2O_5 (в отличие от результатов, полученных Котсом и др. (J. Chem. Soc., 1943, 409) при применении *м*-нитробензолсульфоната Na) и с 2-амино-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенолом в присутствии As_2O_5 или пикриновой к-ты (вопреки данным пат. США 2483838) образуется только 8-оксихинолин. К 30 *г* *н*-$C_9H_{19}COOC_6H_5$ (из 25 *г* *н*-$C_9H_{19}COCl$ и 12 *г* C_6H_5OH) при 110—120° (для высших гомологов — при 130—140°) постепенно прибавляют 18 *г* $AlCl_3$, нагревают еще 1 час и полученную после обычной обработки смесь изомерных кетонов фракционируют в вакууме. Получают *n*-оксифенилнонилкетон (I), т. пл. 64—65° (из бзн.; с т. кип. 60—80°). 12,7 *г* I, 65 *г* амальгамированного Zn и 65 *мл* HCl (*d* 1,16) кипятят 48 час. (для высших гомологов — кипятят в присутствии небольшого кол-ва C_6H_6 до отрицательной пробы с 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$), прибавляя каждые 12 час. HCl (к-ту); после обычной обработки получают *n*-децилфенол, т. пл. 57,5—58,5° (из бзн.; с т. кип. 40—60°). К р-ру 1 *г* *n*-алкилфенола (алкил — до C_8) в 3 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют за 1 час при 5—10° 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,18), разбавляют и обрабатывают обычным образом; в случае высших гомологов (алкил C_9— C_{18}) на 1 *г* *n*-алкилфенола берут 32 *мл* лед. CH_3COOH, 4 *мл* HNO_3 (*d* 1,18) и нитруют при несколько более высокой т-ре. Синтезированы следующие 4-*н*-алкил-2-нитрофенолы (II) (указаны алкил, т-ра нитрования в °C, т. пл. в °C): C_6H_{13}, 5—10, т. кип. 135—140°/2 *мм*; C_8H_{17}, 10, 32—33 (из бзн.); C_9H_{19}, 5—10, 49—50 (из CH_3OH); $C_{10}H_{21}$, 10, 45—46 (из бзн.); $C_{12}H_{25}$, 10—20, 55—56 (из CH_3OH); $C_{14}H_{29}$, 10—20, 62 (из CH_3OH); $C_{18}H_{37}$, 30—40°, 72 (из CH_3OH). Гидрированием II в тетрагидрофуране под скелетным Ni получены следующие 4-алкил-2-аминофенолы (III) (указаны алкил, т. пл. в °C): *н*-C_4H_9, 142—143 (из эф.-бзн.); *н*-C_5H_{11}, 135—136 (из эф.-бзн.); *н*-C_6H_{13}, 136—137 (из водн. CH_3OH); *н*-C_7H_{15}, 133—134 (из эф.-бзл.); *н*-C_8H_{17}, 132—133 (из эф.-бзн.); 1,1,3,3-тетраметилбутил, 131—132 (из CH_3OH); *н*-C_9H_{19}, 131—131,5 (из CH_3OH); *н*-$C_{10}H_{21}$, 129—130 (из эф.-бзн.); *н*-$C_{12}H_{25}$, 125—126 (из CH_3OH); *н*-$C_{14}H_{29}$, 123 (из CH_3OH); *н*-$C_{18}H_{37}$, 119,5—120 (из CH_3OH). 5 *г* III, 10 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *мл* глицерина нагревают 30 мин. при 140—150°, прибавляют 5 *г* As_2O_5 и нагревают еще 4 часа, охлаждают, разбавляют водой, подщелачивают Na_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, полученные в-ва возгоняют при 120°/5 *мм* и перекристаллизовывают. Синтезированы следующие 5-*н*-алкил-8-оксихинолины (указаны алкил, т. пл. в °C, т. пл. хлоргидрата в °C): CH_3, 121—122° (из водн. CH_3OH), 280—282; C_2H_5, 105—106 (из CH_3OH), 270—280 (возг.); C_3H_7, 57—58 (из водн. CH_3OH), 245—246; C_4H_9, 55—56 (из водн. CH_3OH), 211—212; C_5H_{11}, 74—75 (из водн. CH_3OH), 242—243; C_6H_{13}, 60—61 (из водн. CH_3OH), 228—230; C_7H_{15}, 59—60 (из водн. CH_3OH), 228—230; C_8H_{17}, 59—60 (из водн. CH_3OH), —; C_9H_{19}, 62—62,5 (из водн. CH_3OH), —; $C_{10}H_{21}$, 66—67 (из водн. CH_3OH), —; $C_{12}H_{25}$, 74,5—75 (из CH_3OH), —; $C_{14}H_{29}$, 82—83 (из CH_3OH-ацетона), —;

$C_{18}H_{37}$, 84,5—85,5 (из CH_3OH), —. Предыдущая часть см. РЖХим, 1955, 18730. А. Г.

58078. Ионы металлов и биологическое действие. Сообщение 36. О некоторых производных гетероциклических карбоновых кислот. IV. Галль, Эрленмейер (Über einige Derivate heterocyclischer Carbonsäuren IV. Metallionen und biologische Wirkung, 36. Mitteilung; Gall R., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1421—1423 (нем.)

Синтезированы производные хинолина, замещ. в положении 8. Хинолилуксусную-8 к-ту (I) действием р-ра HCl в CH_3OH превращают в метиловый эфир I (II), выход 79%, т. кип. 176—179°/13 *мм*. 1 *г* II взбалтывают несколько часов с 5 *мл* 40%-ного водн. р-ра CH_3NH_2, выход метиламида I 80%, т. пл. 146—149° (из петр. эф.). 1 *г* II нагревают с 0,5 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, добавляют немного абс. спирта, кипятят 2 часа и упаривают в вакууме досуха; выход гидразида I 80%, возгоняется при 135°, т. пл. 156—158° (из сп.). Смесь 2,2 *г* хинолинальдегида-8 (III) в 50 *мл* спирта и 1 *г* $CH_2(CN)_2$ нагревают несколько минут, отфильтровывают 2,05 *г* хинолил-8-метиленмалонодинитрила, т. пл. 167—174° (из лигр.). 2,15 *г* III и 1,7 *г* $CH_2(COOH)_2$ в 12 *мл* пиридина нагревают 2 часа с несколькими каплями пиперидина, получают β-(хинолил-8)-акриловую к-ту, выход 83%, т. пл. 186—188° (из водн. сп.). К 2 *г* 8-аминохинолина (IV) в 10 *мл* ацетона добавляют при 0° 2,5 *г* $CHCl_2COCl$; затвердевшую массу нейтрализуют содой, осадок извлекают горячим лигроином; выход неочищ. 8-дихлорацетиламинохинолина (V) 3 *г*, т. пл. 99—101° (из сп.). Аналогично из IV и CCl_3COCl получают 8-трихлорацетиламинохинолин (VI), т. пл. 85° (из сп.). При смешении водно-спирт. р-ра ацетата меди со спирт. р-рами V и VI немедленно выпадают фиолетовые осадки внутрикомплексных соединений. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 54466. Т. А.

58079. Реакция 1-окиси 4-нитрохинолина, в жидком аммиаке. Токуяма (ニトロキノリン N-オキサイドの液 安中における反應 . 德山幹治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси,. J. Pharmac Soc. Japan, 1954, **74**, № 6, 699 (япон.; рез. англ.)

0,9 *г* 1 окиси 4-нитрохинолина (I) и 30 *мл* жидкого NH_3 выдерживают 1 час под давлением при 20°, удаляют NH_3, остаток извлекают $CHCl_3$, получают 8-нитроаналог I, т. пл. 181—181,5° (из ацетона); не растворимый в $CHCl_3$ остаток образует смолистое в-во.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 10748. K. Kitsuta.

58080. Синтез 7,8-бензохинолина и 7,8-бензохинолинхинона. Ёкотэ, Хакамада Кимура (α-ナフチルアミンから 7,8-ベンゾキノ リン及び 7,8-ベンゾキノリンキノンの合成 . 横手正夫, 袴田泰雄, 木村富保), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 962—964 (япон.)

15 *г* α-нафтиламина, 35 *г* 92%-ной H_2SO_4, 30 *г* глицерина и 14 *г* $H_4As_2O_7$ нагревают 30—60 мин. при 140—150°, получают ~ 8,5 *г* 7,8-бензохинолина (I); выход после перегонки в вакууме 45%, т. пл. 48°. К р-ру I в 30-кратном по весу кол-ве лед. CH_3COOH добавляют 1—2-кратное по весу кол-во CrO_3; при кипячении получают 7,8-бензохинолинхинон, выход 13%, т. пл. 215,5°.

Chem. Abstrs, 1955, 49; № 11, 7569. Katsuya Inouye.

58081. Производное пиридиндена. II. Химия 2-метил-9-фенил-2,3,4,9-тетрагидро-1-пиридиндена. Плати, Веннер (Pyridindene derivatives. II. The chemistry of 2-methyl-9-phenyl-2,3,4,9-tetrahydro-1-pyridindene. Plati John T., Wenner Wilhelm), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1412—1424 (англ.)

Изучены некоторые превращения соединений ряда 2-метил-9-фенил-1-пиридиндена (I). При каталитич. гидрировании 2,3-дигидро-I (II) в первой фазе р-ции могут быть получены 2 изомера: 2,3,4,4а-тетрагидро-I (III) и 2,3,4,9-тетрагидро-I (IV), при дальнейшем восстановлении образуется 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-I (V). Показано, что III и IV легко превращаются друг в друга, напр., при замене в солях одного аниона другим (в бромгидрате и полученном из него нитрате основание имеет строение III, в тиоцианате, салицилате и фосфате — строение IV (приведены кривые УФ-спектров солей), при перекристаллизации и при действии NaOH. Строение III доказано следующим образом: при окислении III к-той Каро получен 9,9а-диокси-V (VI); последний действием $(CH_3COO)_4Pb$ (VII) превращают в 2-(1-метил-3-кето-4-пиперидил)-бензофенон (VIII), который при взаимодействии с NH_3 образует 1, 2, 3, 4-тетрагидро-3-метил-6-фенилпиридо-[3, 4-c]-изохинолин (IX). Аналогичным образом, строение IV подтверждено окислением в 4а, 9а-диокси-V (X) и последующей окислительной циклизацией X (без выделения промежуточного, аналогичного VIII дикетона) в 3-метил-4-окси-5-фенилбенз-[e]-индолин (XI). Тартрат IV, обладающий сильными антигистаминными свойствами, выпущен в продажу под названием Тефорин-тартрата. Из 68 *г* бромгидрата II (XII), 125 *мл* спирта и 20 *мл* скелетного Ni (~20°, 0,5—2 *ат* H_2) получают бромгидрат III (XIII), выход 61%, т. пл. 190—193°. Из р-ра XIII (гидрирование в воде) и р-ра KNO_3 в воде, получают нитрат III (XIV), выход 66%, т. пл. 175—177° (из ацетона и сп.). При аналогичной обработке водн. р-ра XIII р-рами KCNS, салицилата Na и KH_2PO_4 происходит изомеризация III и образуются соли IV; тиоцианат (выход 69%, т. пл. 188—189°), салицилат (выход 86%, т. пл. 159—161° и фосфат, выход 54%, т. пл. 155—158°). Если после гидрирования XII (в спирте) к смеси прибавляют конц. NH_4OH, то получают IV; выход 93%, т. пл. 90—91° (из разб. ацетона). Прямым взаимодействием IV с к-тами получены соли IV: *D*-тартрат (XV), т. пл. 160—164°, $[\alpha]^{24,5}D$ 15° (*c* 2, воды); хлоргидрат, т. пл. 151—154° (из ацетона); малеат, т. пл. 169—171° (из сп.); кислый сульфат, т. пл. 104—106° (из сп.); *n*-аминосалицилат, т. пл. 155° (из сп.), и нитрат (XVI), т. пл. 165—167°, нейтр. сульфат, т. пл. 85—86°; пикрат, т. пл. 169—170° (из ацетона). Описаны также следующие производные IV: иодметилат, т. пл. 133—135°; хлорметилат, т. пл. 257° (из сп.-эф.); *n*-толуолсульфометилат, т. пл. 82—90° (из *изо*-C_3H_7OH). При кипячении с ацетоном в течение 3 час. XVI изомеризуется в XIV. При осторожной обработке XV. 10%-ным р-ром NaOH получен *D*-IV (XVII), $[\alpha]^{23}D$ 59° (*c* 2, бзл.); при кристаллизации XVII из ацетона и воды происходит связанная с перемещением двойной связи частичная рацемизация; выделено основание с т. пл. 84—86°, $[\alpha]^{27,5}D$ 7—9° (*c* 2; бзл.). При гидрировании смеси 17 *г* XII, 150 *мл* спирта (0,5 *г* Pt (из PtO_2), 75°, 2—4 *ат*. H_2 получают бромгидрат V (XVIII), выход 11,8 *г*, т. пл. 243—246°; иодметилат, V, т. пл. 297—298°. Из III (150 *г* XIV) и 175 *г* $K_2S_2O_8$, 362 *мл* конц. H_2SO_4 и 94 *мл* воды (прибавляли при 21° и 3,5 часа при 26°) выделяют 36 *г* VI, т. пл. 129—131° из CH_3OH и сп. Из 31 *г* VI и 46,5 *г* VII в 775 *мл* спирта получают VIII, выход 5,3 *г*, т. пл. 134—137° (разл.). В смесь 10,2 *г* VIII и 500 *мл* CH_3OH пропускают 20 мин. NH_3, через 22 часа р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире и прибавляют $(COOH)_2$, получают 6,83 *г* оксалата IX, т. пл. 230—232° и из него — IX, т. пл. 92—93° (из CH_3CN); иодметилат, т. пл. 252—254° (из CH_3OH и воды). При окислении 120 *г* IV получают 112 *г* X, т. пл. 239—241° (разл.). Смесь 60 *г* X и 1500 *мл* C_6H_6 взбалтывают 20 мин. при 16° с 90 *г* VII и выделяют XI, выход 30—34 *г*, т. пл. 135—137° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 173—174° (из этилацетата); иодметилат, т. пл. 239—242° (из этилацетата); хлор-

метилат, т. пл. 225—226° (разл., из разб. HCl). X с 48%-ной HBr (при отгонке HBr) дает **XII**. В аналогичных условиях **VI** не дегидратируется. А. Т.

58082. Исследования в ряду акридина. Часть I. Пател, Наргунд (Studies in acridine series. Part I. Patel S. R., Nargund K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 3, 187—190 (англ.)

Описан синтез соединений ряда 2-метокси-3-бромакридина (**I**) с замещ. аминогруппой в положении 9 как возможных антималярийных препаратов. Бромированием 4-метоксиацетанилида получают 3-бром-4-метоксиацетанилид, т. пл. 112°, который затем гидролизуют в 3-бром-4-метоксианилин (**II**), т. пл. 63—64°. 10 *г* *о*-хлорбензойной к-ты, 10 *г* K_2CO_3, 13 *г* **II** и немного Cu-порошка кипятят 3 часа в 30 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ (**III**); после обычной обработки выделяют 10 *г* 3′-бром-4′-метоксидифениламинокарбоновой -2 к-ты, т. пл. 198—199° (из лед. CH_3COOH), нагревают с $POCl_3$ 2 часа при 110°, отгоняют избыток $POCl_3$ в вакууме, остаток обрабатывают льдом и NH_4OH; получают 10 *г* смеси 9-хлор-I (**IV**) и 1-бром-2-метокси-9-хлоракридина (**V**), которую разделяют перекристаллизацией. Выделяют 2,5 *г* **IV**, т. пл. 192° (из толуола), и **V**, т. пл. 142—145° (из C_6H_6 и из петр. эф.). Для доказательства строения **IV** синтезирован также следующим методом: 7 *г* *м*-метоксибензойной к-ты бромируют р-ром 16 *г* Br_2 в 300 *мл* воды, содержащим KBr, получают 2,4-дибром-5-метоксибензойную к-ту (**VI**), т. пл. 198° (из воды). 3,5 *г* **VI**, 2 *мл* анилина, 2 *г* K_2CO_3, немного Cu-порошка и 10 *мл* **III** кипятят 3 часа и после обычной обработки получают 5-бром-4-метоксидифениламинокарбоновую-2 к-ту (**VII**), т. пл. 198° (из CH_3COOH). Нагреванием **VII** с $POCl_3$ получают **IV**. 1 *г* **IV** и 8 *мл* фенола нагревают 1 час при ~100°, получают 9-фенокси-I, т. пл. 162—163° (из сп.). 3 *г* **IV** в 12 *мл* фенола и 1,7 *г* 1-диэтиламино-4-аминопентана нагревают 2 часа при ~100°. После обычной обработки получают 1,2 *г* дихлоргидрата 9-(1′-диэтиламинопентил-4)-амино-I, т. пл. 243—244° (из сп., осажден ацетоном). Аналогично получены дихлоргидрат 9-(3′-диэтиламинопропил-1′)-амино-I, т. пл. 238—240° (разл., из сп.-ацетона), дихлоргидрат 9-(3′-пиперидинопропил-1′)-амино-I, т. пл. 248° (разл., из сп.-ацетона), дихлоргидрат 9-(3′-морфолинопропил-1′)-амино-I, т. пл. 250—252° (разл., из сп.-ацетона) и из **IV** и $(NH_4)_2CO_3$ — хлоргидрат 9-амино-I, т. пл. >300° (из разб. HCl); основание, т. пл. 248—250° (из сп.). А. Г.

58083. Синтез нитро- и амино-1-азаантрахинонов нитрованием и восстановлением. Ёокотэ, Сибамия (1-アザアントラキノンのニトロ化及びその還元によるアミノ化に關する研究．横手正夫，芝宮福松），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 952—954 (япон.)

2 *г* 1-азаантрахинона (**I**), 12 *г* 97,5%-ной H_2SO_4 и 1,5 *экв* 99,7%-ной HNO_3 нагревают 1—2 часа при 40° или 90°, или частично при 40° и частично при 90°; получают 1,4—1,6 *г* 8-нитро-I (**II**), т. пл. 223—225°, 0,4—0,6 *г* 6-нитро-I (**III**), т. пл. 277—278°, 7-нитро-I (**IV**), т. пл. 276°, и другие производные **I**. Разделение этих соединений произведено следующим образом: при выливании продукта р-ции в 160 *мл* воды выпадают **II** и **III**; **II** отделяют от **III** растворением **II** в C_6H_6; **IV** получают из фильтрата при нейтр-ции щелочью. Нитросоединения восстанавливают Na_2S (см. Chem. Abstrs, 1955; 49, 6954); получают: 8-NH_2-I, т. пл. 265—268°; 6-NH_2-I, т. пл. 290°; 7-NH_2-I, т. пл. 273°.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 11, 7568. Katsuya Inouye.

58084. Синтез *бис*-четвертичных солей некоторых производных 1,7-фенантролина. Серри, Оливет, Хопп (The synthesis of bisquaternary salts of some 1,7-phenanthroline derivatives. Surrey Alexander R., Olivet Arthur J., Hoppe James O.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 19, 4920—4923 (англ.)

Описан синтез ряда *бис*-четвертичных солей некоторых производных 1,7-фенантролинов (**I**), обладающих способностью блокировать нервномышечную активность (СБА), и изучено их сравнительное фармакологич. действие в зависимости от строения. Исходными в-вами для синтеза **I** служат первично-третичные диамины типа $NH_2(CH_2)_nNRR'$ (**II**) и $NH_2(CH_2)_3O(CH_2)_nNRR'$ (**III**), которые при действии на 4-хлор-10-окси-1,7-фенантролин (**IV**) образуют соответствующие 4-аминозамещенные 10-окси-1,7-фенантролины (**V**); при обработке последних низшими галоидными алкилами и получены **I**. Соединения **II** получены из дигалоидополиметиленов действием в той или иной последовательности вторичным амином и NaCN с последующим гидрированием CN-группы. **III** получены, исходя из третичных аминоспиртов (**VI**), р-цией с $CH_2{=}CHCN$ и последующим восстановлением N-дизамещенных аминоалкоксипропионитрилов $RR'N(CH_2)_nOCH_2CH_2CN$ (**VII**). Часть исходных **VI** получена восстановительным алкилированием замещ. бензальдегидов (**VIII**) с CH_3NH_2 или $C_2H_5NH_2$, образовавшиеся N-бензилалкиламины (**IX**) р-цией с $ClCH_2CH_2OH$ переведены в N-бензил-N-алкилэтаноламины (**X**), кроме (**Xa**), полученного метилированием N-(2-хлорбензил)-этаноламина (**XI**), а не из (**IXa**). Пример получения **II**. Р-р 28,3 *г* 4-хлорвалеронитрила и 58 *г* бензилметиламина (**XII**) в 100 *мл* ксилола кипятят 3 часа, хлоргидрат **XII** удаляют, из фильтрата выделяют 5-(N-бензил-N-метиламино)-валеронитрил (**XIII**), выход 56%, т. кип. 126—129°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,5077; при восстановлении **XIII** в CH_3OH, содержащем NH_3 над скелетным Ni, получают 5-(N-бензил-N-метиламино)-пентиламин, выход 70%, т. кип. 107—109°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,5100. Получение **IX**. К р-ру 1 *моля* **VIII** в спирте при 0° добавляют 3 *моля* водн.

III, VII *n* всюду=2, кроме VIIa и IIIa, где *n*=3 а $R=R'=C_2H_5$; б $R=R'=C_2H_5$; в $R=R'=CH_3$; г $R=R'=C_4H_9$; д $R=CH_3$, $R'=C_6H_5CH_2$; е $R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5CH_2$; ж $R=CH_3$, $R'=2\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2$; з $R=C_2H_5$, $R'=2\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2$; и $R=CH_3$, $R'=2,3\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$; к $R=C_2H_5$, $R'=2,3\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$; л $R=CH_3$, $R'=2\text{-}ClC_6H_4CH_2$; м $RR'=(CH_2)_5$

$RC_6H_4CH_2NHR'$ **IX**; $RC_6H_4CH_2NR'CH_2CH_2OH$ **X** а $R=2\text{-}Cl$, $R'=CH_3$; б $R=H$, $R'=CH_3$; в $R=H$, $R'=C_2H_5$; г $R=2\text{-}CH_3O$, $R'=CH_3$; д $R=2\text{-}CH_3O$, $R'=C_2H_5$; е $R=2,3$-ди-CH_3O, $R'=CH_3$; ж $R=2,3$-ди-CH_3O, $R'=C_2H_5$

р-ра CH_3NH_2 или $C_2H_5NH_2$ и смесь восстанавливают над скелетным Ni (60°, 70 *ат*), из фильтрата спирт удаляют в вакууме, **IX** высаливают содой и извлекают C_6H_6, выходы 60—65%; выделены (перечисляются **IX**, т. кип. в °C *мм*, n_D^{25}): б, взят продажный, 86—88/15, 1,5109; г, 121—122/20, —; д, 147—149/40, 1,5208; е, 95—98/0,5, 1,5225; ж, 115—117/2, 1,5188. Получение **X**. Р-р 2 *молей* **IX** и 1 *моля* $ClCH_2CH_2OH$ в 3-4-кратном объеме абс. толуола кипятят 4 часа, отфильтровывают хлоргидрат **IX** и из фильтрата выделяют **X**, выходы 70—75% (если хлоргидрат **IX** не выпадает, то добавляют 35%-ный р-р NaOH); получены (перечисляются **X**, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{25}): б, 136—138/16, 1,5245; в, 106—108/1,5, 1,5181; г, 102—105/0,2, 1,5312, д, 107—110/0,6, 1,5220; е, 144—148/1,5, 1,561; ж, 141—144/0,7, 1,5211. Смесь 50 *г* **XI**, 33,1 *г* HCOOH и 24 *мл*

40%-ного CH_2O нагревают (100°, 24 часа), нейтрализуют Na_2CO_3, сильно подщелачивают 35%-ным р-ром NaOH, выход Xa 56%, т. кип. 116—118°/0,8 *мм*, n_D^{25} 1,5394. VII получают действием $CH_2=CHCN$ на VI (Withmore и др., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 725), выход порядка 70%; VII гидрируют над скелетным Ni в присутствии 6—7 *молей* NH_3 в CH_3OH, выходы III 75—80%. Выделены VII (перечисляются: метод, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{25}): а, 132—136/12,1, 4426; б, 128—130/16, 1,4400; в, 115—116/14, 1,4348; г, 133—141/0,75, 1,4432; д, 147—149/0,5, 1,5061; е, 147—149/0,5, 1,5002; ж, 160—164/0,9, 1,5142; з, 145—147/0,1, 1,5008; и, 166—170/0,2, 1,5137; к, 158—161/0,05, 1,5083; л, 165—166/0,7, 1,5198; м, 150—152/13, 1,4662 и выделены III: а, 110—112/9, 1,4470; б, 105—108/14, 1,4460; в, 86—88/12, 1,4411; г, 103—105/0,65, 1,4471; д, 138—140/0,6, 1,5080; е, 128—131/0,7, 1,5045; ж, 148—151/0,4, 1,5170; з, 143—145/0,2, 1,5098; и, 153—156/0,3, 1,5151; к, 150—153/1, 1,5112; л, 152—153/0,8, 1,5212; м, 133—134/12, 1,4419. Пример получения V. Смесь 0,0435 *моля* IV (см. РЖХим, 1955, 31654), 10 *г* фенола, 0,087 *моля* 5-диэтиламинопентиламина, 0,0597 *моля* HCl (газа) в 10 *мл* спирта и 60 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят 3 часа, разбавляют равным объемом ацетона, осадок растворяют в воде, сильно подщелачивают NH_4OH и V ($R = R' = C_2H_5$, $Z = (CH_2)_5$), извлекают $CHCl_3$. Примеры получения I. В горячий р-р 3,1 *г* V ($R = R' = C_2H_5$, $Z = (CH_2)_2$) в 100 *мл* CH_3CN пропускают 1,9 *г* CH_3Br (газа), через 24 часа, отфильтровывают I; в кипящий р-р 1,9 *г* V ($R = R' = C_2H_5$, $Z = (CH_2)_5$) в 100 *мл* CH_3CN пропускают (10 мин.) CH_3Br, перемешивают на холоду 1 час и отфильтровывают I; р-р 3 *г* V ($R = R' = CH_3$, $Z = (CH_2)_2O(CH_2)_3$) и 6 *мл* CH_3J в 150 *мл* CH_3CN кипятят 1 час и отфильтровывают I. Получены следующие V и I, где $Z = (CH_2)_n$ (перечисляются R, R', *n* выход V, т. пл. в °C, R″ X, выход I, т. пл. в °C): C_2H_5, C_2H_5, 2, 95 130—132 (из ацетона), CH_3Br, 70, 218—222 (из спирта); C_2H_5, C_2H_5, 3, 96, 116—117 (из ацетона); CH_3Br, 69, 259—263 (из CH_3OH), C_2H_5, C_2H_5, 4, 57, 100—102 (из CH_3CN), CH_3Br, 82, 242—245; C_2H_5, C_2H_5, 5, 75, 117—118 (из $C_2H_4Cl_2$), CH_3Br, 84, 276—277; C_2H_5, C_2H_5, 6,93, 118—120 (из ацетона), CH_3Br, 74 268—270; C_2H_5, $HOCH_2CH_2$, 3, 41, 109—111 (из бзл.), CH_3J, 60, 258—260; C_4H_9, C_4H_9, 4, 51, 86—89 (из CH_3CN), CH_3J, 88, 204—206; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 5,79, 153—154 (из CH_3CN), CH_3J, 88, 228—230, Получены следующие V и I, где $Z = (CH_2)_nO(CH_2)_3$ (перечисление прежнее): C_2H_5, C_2H_5, 3,38, 107—109 (из CH_3CN), CH_3Br, 67, 236—238; C_2H_5, C_2H_5, 3, —, —, C_2H_5J, 99, 202—205; C_2H_5, C_2H_5, 2, 75, 95—96 (из гексана); CH_3Br, 55, 249—253; CH_3, CH_3, 2,68, 128—130 (из CH_3CN), CH_3J, 100, 263—266; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 2, 45, 113—115 (из CH_3CN), CH_3J, 88, 200—202 (из CH_3OH); C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 2, 54, 104—105 (из CH_3CN), CH_3J, 76, 218—223; CH_3, 2-$CH_3OC_6H_4CH_2$, 2,65, 105—106 (из этилацетата), CH_3J, 61, 168—171 (из этилацетата); CH_3, 2,3-$(CH_3O)_2$-$C_6H_3CH_2$, 2, 25, 108—110 (из CH_3CN), CH_3J, 50, 177—178; пентаметилен, 2,53, 143—144 (из ацетона), CH_3J, 96, 195—198; C_4H_9, C_4H_9, 2,34, 102—103 (из CH_3CN), —, —, —; C_2H_5, 2-$CH_3OC_6H_4CH_2$, 2, 31, 127—129 (из CH_3CN), —, —, —; C_2H_5, 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2$, 2, 24, 86—89 (из этилацетата), —, —, —; CH_3, 2-$ClC_6H_4CH_2$, 2, 80, 89—90 (из CH_3CN), —, —, —; Для I ($Z = (CH_2)_n$) с увеличением *n* увеличивается СБА (на мышах), достигая максимума при $n = 6$, равного СБА *d*-тубокурарина. Введение кислорода в боковую цепь заметно не изменяет СБА. С. Г.

58085. Синтез производных фенилпиразолона. IV. Производные 1-арил-3-амино-5-пиразолона. Куними нэ, Итано (フェールピラゾロン誘導體の合成研究. ・第 4 報, 1-Aryl-3-amino-5-pyrazolone 誘導體に就いて. 國峰登, 板野公平), 工業化學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 7, 726—728 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 1-арил-3-амино-5-пиразолоны, содержащие в арильном радикале гидрофильные группы. К 15 *г* *м*-$HOOCC_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ в 20 *мл* C_5H_5N и 80 *мл* диоксана постепенно добавляют при 5—10° 15 *г* $C_2H_5OOCCH_2C(=NH)OC_2H_5$ (I), оставляют на 1 час, добавляют эфир, декантируют, к остатку добавляют 100 *мл* CH_3OH и эфир, выход *м*-$HOOCC_6H_4NHNHC \cdot (=NH)CH_2COOC_2H_5$ (II) 26 *г*, т. пл. 210—211°. 26 *г* II в 120 *мл* 10%-ного NaOH нагревают 1 час при 50—60°, фильтруют, получают $RN—N = CNH_2—CH—CO$ (III, при R = *м*-$HOOCC_6H_4$ — IV); выход IV 12 *г*, т. пл. 232° (разл.); 6 *г* *n*-$HOOCC_6H_4NHNH_2$ в 20 *мл* C_5H_5N и 6 *г* I дают 9 *г* *n*-$HOOCC_6H_4$ — аналога II (V); при обработке V 10%-ным KOH получают 6 *г* III (R = *n*-$HOOCC_6H_4$), т. пл. >300°, 3-пальмитоилпроизводное, т. пл. 298° (разл.). 23,5 *г* 3,5-$(HOOC)_2$-$C_6H_3NHNH_2 \cdot HCl$ в 100 *мл* C_5H_5N обрабатывают I, затем 20%-ным KOH, получают III(R = 3,5$(HOOC)_2$-$\cdot C_6H_3$), т. пл. >300°. 7,4 *г* *n*-$HO_3SC_6H_4NHNH_2$ в 30 *мл* C_5H_5N при действии 6,2 *г* I дает *n*-$HO_3SC_6H_4$ — аналог II (VI), который при обработке 10%-ным KOH дает III (R = *n*-$HO_3SC_6H_4$) (VII), т. пл. >300°. VII при бензоилировании дает 3-бензоилпроизводное, т. пл. 220—221°. К 5,6 *г* *n*-фенокси-х-сульфофенилгидразина в 20 *мл* C_5H_5N добавляют 3,1 *г* I, 100 *мл* эфира, фильтруют, выход 4, х-$C_6H_5O(HO_3S)C_6H_3$ — аналога II 7,5 *г*, последний при обработке 10%-ным KOH с последующим подкислением разб. HCl дает 6,5 *г* III (R = 4, х-$C_6H_5O(HO_3S)C_6H_3$, т. пл. > 300°, 3-стеароилпроизводное, т. пл. >300°. 5,6 *г* 4,3-$C_6H_5O(HO_3S)$-$C_6H_3NHNH_2$ в 20 *мл* пиридина и 100 *мл* эфира дает при обработке 3,1 *г* I 7 *г* 4,3-$C_6H_5O(HO_3S)C_6H_3$ — аналога II, который при действии 20 *мл* 10%-ного NaOH дает 4 *г* III (R = 4,3-$C_6H_5O(HO_3S)C_6H_3$, т. пл. >300°; 3-бензоилпроизводное, т. пл. >300°; 3-пальмитоилпроизводное, т. пл. 249° (разл.). Сообщение III см. Якугаку дзасси, 1951, **71**, 1456.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 11627. K. Kitsuta

58086. Органические пигменты. II. Синтез 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и его производных. Койкэ, Иида, Окава, Касиока III. Синтез 1-фенил-3-карбокси-5-пиразолона и его производных. Коикэ, Иида, Касиока (有機顏料に關する研究・第 2 報・1-フエニル 3 メチル 5 ピラゾロン誘導體の合成. 小池榮二, 飯田博子-大川勝昭, 柏岡曉 (第 3 報) 1-フエニル-3-カルボキシ-5-ピラゾロン誘導體の合成. 小池榮二, 飯田博子, 柏岡曉), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 1, 56—58; № 2, 123—125 (япон.)

Сообщение II. 24 *г* фенилгидразина (I) добавляют к смеси из 12 *г* 60%-ного спирта и 29,9 *г* CH_3COCH_2-$COOC_2H_5$ (II) (<50°, 30 мин.), размешивают 2 часа, затем кипятят 4 часа и фильтруют, выход 1-фенил-3-метил-5-пиразолона 35,5 *г*, т. пл. 125,0—126,5°. 6,5 *г* *n*-$ClC_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ в воде подкисляют CH_3COOH, добавляют 4,8 *г* II и получают 1-(*n*-хлорфенил)-3-метил-5-пиразолон (III), выход 84%, т. пл. 165—166°. Аналогично получают следующие аналоги III (даны заместитель в положении 1, выход в %, т. пл. в °C): *o*-ClC_6H_4, 68,6, 182—183; *м*-ClC_6H_4, 93,6, 124—125,5; *o*-$CH_3C_6H_4$, 26,6, 180—181; *м*-$CH_3C_6H_4$, 48, 104,7—105,0; *n*-$CH_3C_6H_4$, 43,6, 91,5—93,5; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 36,7, 122—123; *м*-$O_2NC_6H_4$, 68,5, 185; *n*-$O_2NC_6H_4$, 80, 220; *м*-$HO_3SC_6H_4$, 90,8, 200. К 42 *г* CH_3COCH_2CN в 54 *мл* воды + 16 *мл* конц. HCl обрабатывают 54 *г* I в 200 *мл* воды + 41 *мл* HCl (к-ты) при 35—40°, затем добавляют 30 *мл* конц. HCl (к-ты) при 90°, получают 62,5 *г* 1-фенил-3-метил-5-аминопиразола, т. пл. 110—111,5°.

Сообщение III. Описано получение некоторых полупродуктов для пиразолоновых красителей: $(COCH_2COOC_2H_5)_2$ (I), 1-фенил-3-карбокси-5-пиразолона (II), 1-фенил-3-карбоксиэтил-5-пиразолона (III), производных **III** и 1-фенил-3-карбамидо-5-пиразолона. Выход Na-соли **I** повышен до 93% обработкой смесью $(COOC_2H_5)_2$, $CH_3COC_2H_5$ и Na в эфире (точно в мол. соотношении 1 : 1 : 1) при ~40°. 1 моль Na-соли **I** переводят в **I** смесью H_2SO_4, H_2O и C_6H_6, максим. выход 41%, к отделенному бензольному слою добавляют 1 моль $C_6H_5NHNH_2$ (IV), размешивают 4,5 часа при 75°, полученный осадок растворяют в 5%-ном NaOH, фильтруют, добавляют 10%-ную HCl, получают **II** с выходом 87—88%. 1 моль **I** и 1 моль **IV** в р-ре C_6H_6+ $+C_6H_5CH_3$ (нагревают на водяной бане 2 часа) дает **III**, т. пл. 182°, выход 85%. 1 моль Na-соли **I** и 1 моль **IV** растворяют при охлаждении в смеси $C_6H_6 + C_6H_5CH_3$ (1 : 1) (р-ритель удаляют очень медленно, не менее 5 час. на водяной бане); получают **III**, выход 67%, т. пл. 180,5°. 1 моль Na-соли **I** при обработке 1 молем замещ. **IV** в р-ре C_6H_6— $C_6H_5CH_3$ (1 : 1) дает соответствующий **III** (даны заместитель в фениле, выход в %, т. пл. в °С): *м*-Cl, 51,4; 180,5—181,5; *n*-Cl, 58,9, 109,0—109,2; *м*-CH_3, 63, 178—180; *n*-CH_3, 66,6, 184—185; *n*-CH_3O, 48, 189,0—190,5; *м*-NO_2, 45,7, 183—185; *n*-NO_2, 52, 227—232; *n*-HO_3S, 51,3,—. Сообщение I см. Когё кагаку дзасси, 1952, **55**, 75.

Chem. Abstrs, 1955, 1629. Katsuya Inouye.

58087. Реакция нитраминов с соляной кислотой. М а к - К е й, Х а т т о н, С к у л ь с к и й (The reaction of nitramines with hydrochloric acid. M c - K a y A. F., H a t t o n W. G., S k u l s k i M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 7, 1197—1201 (англ.)

В развитие работы Мак-Кейя (см. РЖХим, 1956, 39412) N-(β-нитраминоэтил)-N′-фенил-N″ -нитрогуанидин $O_2NNHCH_2CH_2\ NHC(=NNO_2)NHC_6H_5$ (I) действием конц. HCl на холоду превращен в смесь N-(β-хлорэтил)-N′-фенил-N″-— нитрогуанидина $ClCH_2CH_2$-$NHC(=NNO_2)NHC_6H_5$ (II) и 1-нитро-2-фениламино-2-имидазолина (III). Строение **II** подтверждено его ИК-спектром и превращением в описанный ранее 1-фенил-2-нитриминоимидазолидин (IV). Одновременное получение **II** и **III** объясняется образованием промежуточного алкилкатиона $(\overset{+}{C}H_2CH_2NHC(=NNO_2) - NHC_6H_5)$ (V) по схеме: $I + H^+ \rightarrow V + NH_2NO_2(N_2O + H_2O)$; $V + Cl^- \rightarrow II$; $V + Cl^- \rightarrow III + HCl$. Аналогично из N-(β-нитраминоэтил-N′-диэтил-N″-нитрогуанидина (VI) действием HCl получен N-(β-хлорэтил)-N′-диэтил-N″-нитрогуанидин (VII), который медленно при стоянии циклизуется в 1-нитро-2-диэтиламино-2-имидазолин (VIII). Р-цией аминов с N-метил-N-нитрозо-N′-нитрогуанидином (IX) получены некоторые производные нитрогуанидина. 9 молей этилендиамина и 3 моля этилацетата (20°, 8 дней) дают N-ацетилэтилендиамин (X), выход 69,9%, т. кип. 99—103°/0,5 *мм*, т. пл. 49,5°. К смеси 0,032 моля **X** в 35 *мл* воды прибавляют порциями (25 мин.) 0,0107 моля **IX** и получают N-(β-ацетиламиноэтил)-N′-нитрогуанидин, выход 56,2%, т. пл. 150,5—151,5° (из сп.). Аналогично из монокарбэтоксиэтилендиамина (т. кип. 135—137°/23 *мм*, $n_D^{24,8}$ 1,455, $d_4^{24,8}$ 1,029) и **IX** (размешивание 30 мин. при 30—35°) получен N-(N-карбэтокси-β-аминоэтил)-N′-нитрогуанидин, выход 80,2%, т. пл. 165,5° (из абс. сп.). Р-р 5 *г* 1-нитро-2-нитриминоимидазолидина в 20 *мл* диэтиламина через 3 дня подкисляют и охлаждают, получают **VI**, выход 43,1%, т. пл. 152,5° (разл., из сп.). Суспензию 4,97 *г* **I** (см. РЖХим, 1954, 10508) в 10 *мл* конц. HCl оставляют на 48 час. при 20°, добавляют 10 *мл* воды и охлаждают. Через 12 час. получают **II**, выход 74,2%, т. пл. 112—113°, твердеет при 117—118°, т. разл. 160—163° (из CH_3OH + вода). Маточный р-р нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH и получают **III**, выход 20,45%, т. пл. 138—139° (из сп.); пикрат, т. пл. 146—147°. 0,5 *г* **II**, 0,117 *г* KOH в 2 *мл* 95%-ного CH_3OH кипятят 1 мин. и при охлаждении получают **IV**, выход 92,7%, т. пл. 168—168,5°. Из 5 *г* **VI** и 15 *мл* конц. HCl (~20°, 19 час.) добавлением ~15 *мл* воды и нейтр-цией р-ром NaOH получают **VII**, выход 66,39%, т. пл. 96—97° (из абс. CH_3OH). 0,4 *г* **VII** кипятят в 10 *мл* воды 15 мин. и выделяют в виде пикрата **VIII**, выход 47,9%, т. пл. 128,5°. Б. Д.

58088. Об 1,2-диалкоксиэтене. VI. Реакции замыкания 1,2-дихлор-1,2—диэтоксиэтана. Б а г а н ц, П ф л у г (Über 1.2-Dialkoxy-äthene, VI. Mitteil.: Ringschlußreaktionen des 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxyäthans. B a g a n z H o r s t, P f l u g J o a c h i m), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 689—695 (нем.)

1,2-дихлор-1,2-диэтоксиэтан (I) при р-ции с пирокатехином (II) образует циклич. пирокатехин-(α, β-диэтоксиэтилен)-эфир (III). Более сложно протекает конденсация **I** с *о*-фенилендиамином (IV); вероятно вначале возникает галоидоэфир *о*-$H_2NC_6H_4NHCH(OC_2H_5)CH(OC_2H_5)Cl$ (V), который при действии спирта (р-ритель) переходит в ацеталь *о*-$H_2NC_6H_4NHCH(OC_2H_5)CH(OC_2H_5)_2$, превращающийся затем в основание Шиффа *о*-$H_2NC_6H_4N = CHCH(OC_2H_5)_2$ (VI), последнее окисляясь O_2 из воздуха дает 2-диэтоксиметилбензимидазол $C_6H_4N = C(CH(OC_2H_5)_2)NH$ (VII). Указанная схема р-ции и строение **VII** подтверждаются: 1) образованием 2-(этокси-бутокси-метил)-бензимидазола (**VIII**) при применении бутанола в качестве р-рителя; 2) удвоением выхода **VII** при проведении р-ции в токе O_2; 3) сравнением ИК-спектров (приведены кривые) 2-метилбензимидазола и **VII** (полоса 9—10 μ характерная для ацетальной группы) и УФ-спектров бензимидазола и **VII** (приведены кривые); 4) получением бензимидазолальдегида-2 при омылении **VII**. Проведение конденсации **I** с **IV** в абс. эфире приводит к хиноксалину (IX), 2-оксихиноксалину (X) и **VII**. Вероятно в этом случае **V** с отщеплением молекулы спирта переходит в *о*-$H_2NC_6H_4N = CHCH(OC_2H_5)Cl$ (XI), который при дальнейшем отщеплении HCl и спирта образует **IX**. При р-ции **XI** со спиртом может возникнуть **VI** и далее **VII**. Образование **X** поясняется следующей схемой: **VI** → *о*-$H_2NC_6H_4NHCH =$ $=C(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_4NHCH_2C(OC_2H_5)_2NH \rightarrow$ **X**. Смесь **II**, K_2CO_3 (по 0,04 моля), 0,043 моля **I**, несколько зернышек Cu и немного глицерина встряхивают 45 мин. до окончания выделения HCl, нагревают 4 часа при 100°, разбавляют водой и отгоняют с паром **III**, выход 55%, т. пл. 53,5° (из воды и эф.). Смешивают (т-ра ~40°) 0,213 моля **IV** в 240 *мл* спирта и 0,16 моля **I**, через несколько часов отфильтровывают хлоргидрат **IV**, фильтрат подщелачивают C_2H_5ONa и выделяют 3,6 *г* **VII**, т. пл. 173° (из петр. эф. и воды). При пропускании O_2 выход 6,5 *г*; пикрат, т. пл. 160° (из диоксана + петр. эф.). После кипячения 5 мин. **VII** с конц. HCl выделяют бензимидазолальдегид-2, т. пл. 234°; фенилгидразон, т. пл. 149° (из сп.-воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 310°. Из 23 *г* **IV**, 20 *г* **I** и 100 *мл* *н*-C_4H_9OH (т-ра ~ 55°) получают 3,25 *г* **VIII**, т. пл. 128° (из петр. эф.). Из 22 *г* **IV** в 250 *мл* абс. эфира и 19,2 *г* **I** (45°, 30 мин. и ~20°, 2 часа) выделяют 2,5 *г* трудно растворимого в эфире **X**, т. пл. 265,5° (из сп.), и из фильтрата 2,4 *г* **VII** и 5,5 *г* неочищ. **IX**, т. пл. 28—29°; оксалат, т. пл. 182°. Сообщение V РЖХим, 1955, 28814. Б. Д.

58089. Гетероциклические соединения. Часть VI. Синтез замещенных пиридо-(1,2а)-пиримидинонов-2. К р и ш н а н (Heterocyclic compounds. Part VI. Synthesis of substituted pyrido-(1,2a)-pyrimidine-2-

ones. Krishnan M.), Proc. Indian Acad. Sci., **1955**, **A42**, № 6, 289—291 (англ.)

Продолжены исследования гетероциклич. соединений. Кипячением (24 часа) эквимолярных кол-в β-иодпропионовой к-ты (I) и 3-, 4-, 5- или 6-метиламинопиридинов в $CHCl_3$ (или без р-рителя) синтезированы (указаны выход в %, т. пл. иодгидрата (ИГ) и т. пл. пикрата (II) в °С): 9-метил-, 62, ИГ, 247—248,5 (из CH_3OH-эф.), II, 166—167 (из CH_3OH); 8-метил-, 60, ИГ, 236—238 (из CH_3CH), II, 169—170 (из воды); 7-метил-, 54,8, ИГ, 275—278 (разл.; из CH_3OH), II, 170—171 (из воды); основание, т. пл. 183—185°; и 6-метил-, 30, ИГ, 260—263 (разл.; из CH_3OH)-3,4-дигидро-2Н-пиридо-(1,2а)-пиримидиноны-2; в последнем случае выделен также второй продукт р-ции, т. пл. 152° (из CH_3OH-эф.), неустановленного строения. Из 1,9 *г* 2-аминопиридина и 4,6 *г* I в 30 *мл* $CHCl_3$ (кипячение 6 час.) получен 3,4-дигидро-2Н-пиридо-(1,2а)-пиримидинон-2, т. пл. 188—190°; ИГ, т. пл. 263—264° (из CH_3OH). Д. В.

58090. Реакция O, S-диацетилтиамина с анилином. Мацукава, Кавасаки (O,S-Diacetylthiamine と Gluntathione との反應について. 松川泰三, 川崎式), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 8, 892 (япон.; рез. англ.)

Разбавленный водн. р-р O, S-диацетилтиамина, $RCH_2N(CHO)C(CH_3) = C(SCOCH_3)CH_2CH_2OCOCH_3$ (R = 2-метил-4-амино-5-пиримидил) и эквимолярное кол-во анилина при pH 7,4—7,6 выдерживают 10 дней при ~20°, подкисляют HCl (к-той) и извлекают эфиром ацетанилид. Из маточного р-ра получают O-ацетилтиамин·HCl.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 9627. K. Kitsuta.

58091. Производные пиперазина. XXVIII. Синтез 1-арил-4-тиоарилоилпиперазинов и 1-арил-4-тиоалканоилпиперазинов реакцией Вильгеродта в модификации Киндлера. Поллард, Брон (Derivatives of piperazine. XXVIII. Synthesis of 1-aryl-4-thioaryloylpiperazines and 1-aryl-4-thioalkanoylpiperazines by the Kindler modification of the Willgerodt reaction. Pollard C. B., Braun John C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6685—6687 (англ.)

Найдено, что N-фенилпиперазин (I) и его производные, содержащие CH_3-группу или атом Cl в бензольном кольце, при нагревании с альдегидами или кетонами и S в пиридине превращаются в 1-арил-4-тиоарилоил-(II) или 1-арил-4-тиоалканоилпиперазины (III). Очистка полученных тиоамидов обычно затруднена. **II** в отличие от **III** умеренно или мало растворимы в спирте. Получены следующие $C_6H_5NCH_2CH_2N(R)CH_2CH_2$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): тиобутаноил, 29, 66,8—67,8; тиоизобутаноил, 50, 62,7—63,7; тиопентаноил, 13, 47,5—48,5; тиогексаноил, 14, 62,7—63,7; 2-этилтиобутаноил, 30, 94—95; 4-метилтиопентаноил, 5, 77,8—78,8; тиогептаноил, 14, 62,7—63,7; тиооктаноил, 25, 48,5—49,5; тиононаноил, 28, 52,6—53,6; тиодеканоил, 36, 51,6—52,6; тиобензоил (IV), 83, 93,5—94,5; *тио*-2-теноил, 35, 106,1—107,1; фенилтиоацетил, 62, 125,2—126,2; *тио-п*-анизоил, 61, 160,2—161,7; тиопиперонилоил, 65, 130,3—131,3 тиовератроил, 70, 160,7—162,7; 1-нафтилтиоацетил, 14, 134,7—136,2, а также следующие $CH_3C_6H_4NCH_2CH_2N(R)CH_2CH_2$ (перечисляются R, положение CH_3 в кольце, выход в %, т. пл. в °С): тиобутаноил, *о*, 38, 71,8—72,8; тиобензоил, *о*, 56, 116,2—117,2; *м*, 77, 82,9—83,9; *п*, 84, 137,4—138,4; *тио*-2-теноил, *о*, 66, 129,3—130,3, *п*, 55, 122,2—123,2; фенилтиоацетил, *о*, 61, 107,6—108,6, *м*, 52, 85,1—86,1, *п*, 32, 106,1—107,1; *тио-п*-анизоил, *о*, 71, 118,2—119,2; тиопиперонилоил, *о*, 79, 143,5—144,5, *п*, 65, 134,3—135,3; 2-нафтилтиоацетил, *о*, 38, 148,6—149,6; тиовератроил, *м*, 77, 157,2—158,2, *п*, 94, 153,7—154,7; 1-нафтилтиоацетил, *м*, 33, 159,7—160,7 и также следующие $ClC_6H_4NCH_2CH_2N(R)CH_2CH_2$ (перечисление аналогичное): тиобензоил, *о*, 86, 120,7—121,7, *м*, 49, 100—101, *п*, 49, 115,1—116,1; тио-2-теноил, *о*, 54, 123,2—124,2, *м*, 51, 95—96, *п*, 48, 155,7—157,2; фенилтиоацетил, *о*, 33, 103,1—104,1; тиопиперонилоил, *о*, 71, 123,8—124,8, *м*, 80, 114,1—115,1, *п*, 62, 130,3—131,3; 1-нафтилтиоацетил, *о*, 4, 139,5—141,5, *м*, 13, 122,2—123,2, *п*, 3, 146,5—147,5; тиовератроил, *м*, 96, 157,2—158,7. К смеси 3,2 *г* S и ~70 *мл* пиридина при осторожном взбалтывании прибавляют 10,6 *г* бензальдегида и 16,2 *г* I, затем ~80 *мл* пиридина (р-ция) и поддерживают кипение 2 часа. Горячую смесь разбавляют 400—500 *мл* спирта и при охлаждении получают **IV**. Для очень плохо растворимых **II** применяют смесь ацетона-спирта. Выделение **III**. Пиридин отгоняют с паром, масло растворяют в горячем гексане и охлаждают твердым CO_2, **III** кристаллизуют из спирта или разб. спирта. **II** сильнее **III** окрашены в желто-оранжевый цвет. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение XXVII см. РЖХим, 1955, 55140. Б. Д.

58092. О конфигурации эпимеров 2-(α-N′-метил-N-пиперазинобензил)-циклогексанола и родственных соединений. Расселл, Балцли (On the configuration of the epimeric 2-(α-N′-methyl-N-piperazinobenzyl)-cyclohexanols and related compounds. Russell Peter B., Baltzly Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 629—633 (англ.)

Восстановлением 2-(α-аминобензил)-циклоалканонов $LiAlH_4$ получают смесь циклоалканолов, различающихся *цис* и *транс*-положением OH и аминобензильной группы. $C_6H_5CH(NRR')CH(CH_2)_nCO \rightarrow C_6H_5CH(NRR')CH(CH_2)_nCHOH$. Последовательно даны названия полученных аминоспиртов и соотношения *транс*- и *цис*-изомеров в %. 2-(α-N-пиперидинобензил)-(I) 80, (**Ia**) 20; 2-(α-N′-метил-N-пиперазинобензил)-(**II**) 75, (**IIa**) 25; 2-(α-N′-этил-N-пиперазинобензил)-(**III**) 78, (**IIIa**) 22; 2-(α-N′-метил-N-пиперазино-*м*-метоксибензил)-(**IV**)-(**IVa**) 25; 2-(α-N′-метил-N-пиперазино-*о*-хлорбензил)-циклогексанол (**V**) 60; 2-(α-N′-метил-N-пиперазинобензил)-циклопентанол (**VI**) 60, (**VIa**) 15; 2-(α-N′-метил-(**VII**) 92, (**VIIa**) 5 и 2-(α-N′-этил-N-пиперазинобензил)-циклогептанол (**VIII**) 90. Константы полученных соединений см. РЖХим, 1956, 50769. **I** и **Ia** разделены хроматографированием на Al_2O_3, остальные фракционной кристаллизацией из эфира, эфира-пентана и гексана. Для установления конфигурации полученные спирты подвергались действию *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (**IX**) в сухом пиридине (**X**). При этом получены эфиры *п*-толуолсульфокислоты следующих *транс*-изомеров: **I** (**XI**); **II** (**XII**), т. пл. 119°; **III** (**XIII**), т. пл. 120°; **V** (**XIV**), т. пл. 129°; **VII** (**XV**), т. пл. 133° и **VIII** (**XVI**) без выделения. **XI**, **XII**, **XV** и **XVI** при нагревании с $KOC(CH_3)_3$ или 2,6-лутидином с выделением *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**XVII**) превращаются соответственно в α-N-пиперидинобензил-(**XVIII**), α-N′-метил-N-пиперазинобензилциклогексен-2 (**XIX**), α-N′-метил-(**XX**) и α-N′-этил-N-пиперазинобензилциклогептен-2 (**XXI**). **XIX** при гидрировании над Pt (из PtO_2) переходит в α-N′-метил-N-пиперазинобензилциклогексан, т. пл. 72—73°. Элиминирование **XVII** из производных циклогептана происходит намного легче. *Цис*-изомеры **IIa**, **IIIa** и **IVa** с **IX** в тех же условиях реагируют медленнее с образованием соответственно α-N′-метил-(**XXII**), α-N′-этил-N-пиперазинобензил-(**XXIII**) и α-N′-метил-N-

пиперазино-*м*-метоксибензилциклогексен-1 (**XXIV**), вероятно, также через промежуточные эфиры. Взаимодействие **Ia** с **IX** лишь в присутствии $N(C_2H_5)_3$ приводит к эфиру (**XXV**). Подтверждением различного положения двойных связей является различие констант **XXII** и **XIX**. Аллильное положение двойной связи в **XXII** подтверждается удалением аминного остатка при гидрировании **XXII** над Pt (из PtO_2) с образованием нейтр. соединения, вероятно, бензилциклогексана, тогда как ни α-N′-метил-N-пиперазинобензилциклогексан (**XXVI**), ни эпимеры спиртов не испытывают подобного восстановления. $LiAlH_4$ восстанавливает соответственно **XI** в α-N-пиперидинобензилциклогексан (**XXVII**), **XII** в **XXVI** и **XV** в α-N′-метил-N-пиперазинобензилциклогептан (**XXVIII**), идентичный полученному при восстановлении **XX**. Восстановление **XXI** приводит к α-N′-этил-N-пиперазинобензилциклогептан (**XXIX**). С **VI** и **VIa** не удалось провести аналогичных превращений. Для большинства производных получены четвертичные соли с C_2H_5J и $(CH_3)_2CHJ$. Некоторые из этих солей имеют высокую атропиноподобную спазмолитич. активность. 114,4 *г* **II** и **IIa** в 150 *мл* эфира оставляют при 0°, отфильтровывают, заменяют эфир пентаном и дополнительно выделяют **IIa**, выход 26,5 *г*, т. пл. 157° (из эф.). Из остатка после упаривания пентана получают 80 *г* **II**, т. пл. 101° (из гексана). 2 *г* **I** и **Ia** в 25 *мл* гексана помещают в колонку, вымывают гексаном **I** (1,1 *г*), т. пл. 111°. Эфиром вымывают **Ia** (0,7 *г*), т. пл. 92—93° (из пентана). 2,7 *г* **I**, 2,1 моля **IX** в 25 *мл* **X** оставляют на 75 час., выливают в 200 *г* льда, подщелачивают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром **XI**, выход 3,5 *г*, т. пл. 141—142° (из эф.). Смесь 2,7 *г* **Ia**, 1 моль $(C_2H_5)_3N$, 20 *мл* **X** и 4 *г* **IX** через 4 дня выливают на лед и выделяют **XXV**, выход 0,8 *г*, т. пл. 129—130° (из пентана). Из 10 *г* **VII** в 50 *мл* **X** с 20 *г* **IX** получают 2 *г* **XV** и 7 *г* **XX**, т. кип. 95—100°/0,2 *мм*. Иодэтилат, т. пл. 177° (разл., из ацетона-этилацетата). 17 *г* **IIa** 34 *г* **IX** в 100 *мл* **X** оставляют на 124 часа при ~20°, выливают на лед, подщелачивают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром **XXII**, выход 11 *г*, т. кип. 90—95°/0,2 *мм*; иодэтилат, т. пл. 185° (разл.); иодизопропилат, т. пл. 189—190° (разл.). **XXIII**, т. кип. 63—65/0,002 *мм*; иодэтилат, т. пл. 211—212° (разл.). **XXIV**, т. кип. 70°/0,2 *мм*; иодэтилат, т. пл. 193—194° (разл.). 4,25 *г* **XI** прибавляют к 0,9 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* эфира и кипятят 12 час. Получают **XXVII**, выход 2,7 *г*, т. кип. 95—100° (т-ра бани)/0,2 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 267—268° (из CH_3OH-эф.). Аналогично получают **XXVI**, выход 75—80%, т. кип. 95° (т-ра бани)/0,2 *мм*, т. пл. 72—73° (из пентана); иодизопропилат, т. пл. 195—196° (разл.). Иодэтилат **XXVIII**, т. пл. 181° (разл. из ацетона-этилацетата). 2,5 *г* **XI** и 15 *мл* $(CH_3)_3COH$ кипятят с $(CH_3)_3COK$ (из 1 *г* K в 60 *мл* третичного спирта) 16 час. упаривают в вакууме, экстрагируют эфиром и промывают 2 н. HCl. При подщелачивании получают **XVIII**, выход 1,7 *г*, т. кип. 80°/0,1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 248—249° (разл.). **XIX**, т. кип. 65—70°/0,002 *мм*, т. пл. 85° (из пентана), иодэтилат, т. пл. 180—181° (разл.). Иодизопропилат, т. пл. 217—220° (разл.). Этил *n*-толуолсульфонат, т. пл. 107—108°. **XXI** (с 2,6-лутидином), т. кип. 85—90°/0,1 *мм*, иодэтилат, т. пл. 200° (разл.). **XXIX**, т. кип. 85°/0,1 *мм*, иодэтилат, т. пл. 160—161°. М. Л.

58093. Об N-основаниях Манниха. Сообщение V. Диалкиламинометилпиридазоны. Хельман, Лёшман (Über N-Mannich-Basen. V. Mitteil. Dialkylaminomethyl-pyridazone. H e l l m a n n H e i n r i c h, L ö s c h m a n n I s o l d e) Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 594—600 (нем.)

Установлено (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 48896), что пиридазон-6 (**I**) и его различные С-производные реагируют с CH_2O и вторичными аминами, образуя N-основания Манниха (ОМ) типа N = CHCH= =CHCONCH$_2$ — NR_2. Р-ция протекает с эквимолекулярными кол-вами (0,02 моля) реагирующих в-в (CH_2O в виде 30%-ного р-ра) в течение нескольких минут с хорошими выходами и не требует применения р-рителя и конденсационных средств. Получены следующие ОМ (перечисляются исходный пиридазон, амин, условия р-ции, ОМ, выход в % и т. пл. в °С): **I**, пиперидин (**II**), выдержка 12 час. при ~20°, 1-пиперидинометил-**I**, 79, 53 (из петр. эф.); **I**, морфолин (**III**), 2 дня при ~20°, 1-морфолинометил-**I**, 80, 82 (из петр. эф.); 3-окси-**I** (гидразид малеиновой к-ты) (**IV**), 57%-ный р-р $(CH_3)_2NH$, 5 *мл* спирта, нагревание до растворения, 2 дня при ~20°, 1-диметиламинометил-3-окси-**I**, 80, 168 (из абс. сп.); **IV**, **II**, несколько минут, 1-пиперидинометил-3-окси-**I**, 91, 178° (из сп.); **IV**, **III**, тоже, 1-морфолинометил-3-окси-**I**, 88, 183 (из сп.); гидразид цитраконовой к-ты, **II**, тоже, 1-пиперидинометил-3-окси-4 (или 5)-метил-**I**, 81, 157 (из бзл.); 3-метил-**I**, **II**, тоже, 1-пиперидинометил-3-метил-**I**, 85, 82 (из петр. эф.); 3-метил-**I**, **III**, тоже, 1-морфолинометил-3-метил-**I**, 81, 109 (из петр. эф.); 5-циан-**I**, 57%-ный р-р $(CH_3)_2NH$, тоже, 1-диметиламинометил-5-циан-**I**, 62,93,5 (из сп.); 5-циан-**I**, **II**, тоже, 1-пиперидинометил-5-циан-**I**, 69, 129 (из сп.); 3,4-диметил-5-циан **I**, **II**, тоже, 1-пиперидинометил-3,4-диметил-5-циан-**I**, 75, 115,5 (из петр. эф.); циклич. гидразид фталевой к-ты, **III**, 5 *мл* спирта нагревание до растворения, 1-морфолинометил-3-оксифталазон-8 (**V**), 59, 184 (из сп.). Строение **IV** и **V** как N-диалкиламинометилпроизводных подтверждается также неспособностью 1-фенил-3-окси-**I** (фенилгидразида малеиновой к-ты) образовывать ОМ и ранее описанным случаем (Einhorn, Liebigs Ann. Chem., 1905, **343**, 259) получения *o*-$HOC_6H_4CONHCH_2NC_5H_{11}$ из амида салициловой к-ты, **II** и CH_2O. Б. Д.

58094. Циннолины и другие гетероциклические соединения в химиотерапии трипанозомиаза. Часть. X. Четвертичные соли 4-аминоциннолинов. Аткинсон, Тэйлор (Cinnolines and other heterocyclic types in relation to the chemotherapy of trypanosomiasis. Part X. The quaternisation of 4-aminocinnolines. A t k i n s o n C. M., T a y l o r A.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4236—4243 (англ.)

4-амино-6-нитро-(**I**), 4-амино-7-хлор-(**II**) и 4-аминоциннолин (**III**) с CH_3J в спирте дают α- и β-диодметилаты (**IV—VI**) соответственно. В образовании α-соли принимает участие кольцевой атом в положении I ($N_{(1)}$), а β-соли — $N_{(2)}$. Различная природа четвертичных солей (ЧС) установлена при помощи восстановления, определения УФ-спектров (приведены кривые) и хроматографирования на бумаге в смеси $(CH_3)_3COH$-вода-6 н. HCl (70 : 100 : 1,65). Отделение α-соли достигалось кристаллизацией из воды. Оставшаяся смесь превращалась со свежеосажденным AgCl в смесь α- и β-хлорметилатов, которые разделялись кристаллизацией из $(CH_3)_3COH$-вода-HCl. **I** с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ (**VII**) также дает α- и β-метотолуол-*n*-сульфонаты (**VIII**), которые с KJ превращены в α- и β-**IV**. Из 4-метиламино-6-нитроциннолина (**IX**) аналогичным образом с CH_3J получен иодметилат, т. пл. 222° (разл.; из воды), который при щел. разложении выделяет с колич. выходом метиламин. 4-метиламиноциннолин (**X**) с HCl дает хлоргидрат (**XI**), не идентичный полученному из **VI**, что доказывает неучастие NH_2-группы в образовании ЧС. Строение α-солей подтверждает образование 1-метилиндола в NH_3 с примесью CH_3NH_2 при восстановлении иодметилата циннолина скелетным Ni с по-

следующим восстановлением Na в спирте. 4-ацетамидо-8-нитроциннолин (**XII**) с CH_3J в обычных условиях не реагирует, тогда как 4-ацетамидо-6-нитроциннолин (**XIII**) с CH_3J образует иодметилат (**XIV**), который может быть получен из **XIII** и **VII** с последующей обработкой KJ. Гидролиз **XIV** н. HCl дает с колич. выходом один изомер α-**IV**. α-Изомеры ЧС при продолжительном кипячении с избытком CH_3COCl образуют соответствующие ацетильные производные (АП). Так получены АП хлорметилатов 4-амино-, т. пл. 264° (гидрат, из сп.), и 4-амино-7-хлорциннолина, т. пл. 275° (из сп.), а также иодметилата 4-амино-7-нитроциннолина, т. пл. 189°. β-Изомеры с CH_3COCl не реагируют. Восстановление α-**IV** с $SnCl_2$ приводит к хлорметилату 4,6-диаминоциннолина. Изучение УФ-спектров показало, что α-**V** имеет двойной, а β-**V** одинарный максимум при 3000—4000 А. α-**IV** дает спектр близкий к спектру тетрагидро-6-(0-метилацинитро)-4-оксоциннолина (приведены кривые). Большинство ЧС после кипячения 24 часа с водой остается без изменения, однако β-**IV** через 2,5 часа гидролизуется до 1-метил-6-нитро-4-циннолона (т. пл. 190°) с выделением 1 *экв* NH_3, а иодметилат 4-амино-8-нитроциннолина (**XV**) — до 4-окси-8-нитроциннолина (**XVI**). β-**IV** с NaOH на холоду образует ангидрооснование, т. пл. 230—231° (УФ-спектр идентичен со спектром β-**IV**, но ε в два раза больше), которое при нагревании с HCl дает вновь исходную ЧС. Строение β-солей, как производных 4-иминотаутомеров подтверждает образование **XVI** гидролизом **XV** и легкое образование только одной ЧС из 4-амино-8-нитроциннолина (**XVII**), тогда как **XII** не реагирует совсем. 4-метокси-7-нитроциннолин (**XVIII**), т. пл. 200° (из ацетона), приготовлен из 4-хлор-7-нитроциннолина и $NaOCH_3$. 2 *г* **XIII** в 80 *мл* спирта с 20 *мл* CH_3J кипятят 5 час. Получают **XIV**, выход 2,3 *г*, т. пл. 189—190° (разл.; из воды). 0,75 *г* **XIV** в 24 *мл* н. HCl кипятят 1 час, охлаждают и обрабатывают KJ. Получают α-**IV**, выход 0,6 *г*, т. пл. 222° (разл.; из воды), R_F 0,71. **VII** и **I** (по 2 *г*, нагревание 5 мин. до 105° и 5 мин. при 100—103°) кипятят с 28 *мл* воды, получают α-**VIII**, выход 90 *мг*, т. пл. 245° (разл.; из воды). Из фильтрата получают 0,2 *г* β-**VIII**, т. пл. 268° (разл.; из воды). **VIII** с KJ дают α-**IV** и β-**IV**, т. пл. 240° (разл.), R_F 0,49. 1 ч. **I**, 10 ч. спирта и 3 ч. CH_3J кипятят 3—5 час., р-р осадка в воде при медленном охлаждении выделяет α-**IV**, из водн. и спирт. фильтратов прибавлением свежеосажденного AgCl, упариванием фильтрата досуха и обработкой $(CH_3)_3COH$ + HCl (к-та) получают хлорметилат β-**IV**, т. пл. 305° (разл.; из воды). Хлорметилат α-**IV**, т. пл. 240° (разл.), приготовлен аналогично. Из 13 *г* **III**, как описано для **IV**, получают 9,8 *г* α-**VI**, т. пл. 258° (из абс. сп.), R_F 0,72. Хлорметилат α-**VI**, т. пл. 261° (из сп.). Хлорметилат β-**VI** выделяют аналогично хлорметилату β-**IV**, выход 3,8 *г*, т. пл. 291° (из сп.), R_F 0,68. α-**V**, т. пл. 274° (разл.), идентичен описанному во II части (J. Chem. Soc., 1952, 2597) с т. пл. 282—283°, R_F 0,78. Хлорметилат β-**V**, т. пл. 320° (разл.; из воды), R_F 0,64. 0,4 *г* **XVII**, 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., охлаждают и прибавляют 100 *мл* эфира. Получают 0,4 *г* **XII**, т. пл. 291—292° (из $CH_3COC_2H_5$). 3 *г* 4-оксициннолина кипятят с $POCl_3$ 30 мин., выливают на 400 *г* льда и 25 *г* CH_3COONa, экстрагируют эфиром, упаривают до ≅10 *мл*, прибавляют 30 *г* фенола при 80°, нагревают до 140°, пропускают CH_3NH_2 40 мин., разбавляют эфиром. Получают 2,1 *г* **X**, т. пл. 229° (из воды). **XI**, т. пл. 282° (из сп.). Из 5 *г* 4-хлор-6-нитроциннолина, 50 *г* фенола и CH_3NH_2 получают 4 *г* **IX**, т. пл. 345° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH). Приведены данные УФ-спектров α- и β-**IV**, **V**, **VI** и **XVIII**. Часть IX, РЖХим, 1955, 40169. М. Л.

58095. Реакция нитробензола с 2,3-диметилбутадиеном. К о д з и м а (ニトロソベンゼン 2,3 と 2,3ジメチルブタジエンの反應 小島茂樹), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 5, 371—372 (япон.)

Смесь C_6H_5NO и $(CH_2=CCH_3)_2$ (по 0,25 моля) выдерживают 14 дней предпочтительно при < 10°, получают 2-фенил-4,5-диметил-3,6-дигидро-2Н-1,2-оксазин (**I**), выход 55%. 16 *г* **I** интенсивно перемешивают 30 мин. при 15—20° с Zn в лед. CH_3COOH, нейтрализуют NaOH, перегоняют с паром, получают 4,3 *г* $C_6H_5NHCH_2$-$C(CH_3) = C(CH_3)CH_2OH$ (**II**), т. кип. 160—165°/7 *мм*, n^{20} *D* 1,5742, d_{20} 1,0509. Аналогично восстановление 10 *г* **I** (кипятят 7 час.) приводит к 6,9 *г* 1-фенил-3,4-диметил-2,5-дигидропирролина (**III**), т. пл. 96—97° (из сп.). **III** получают также при кипячении 7 час. 3 *г* **II** с 20 *г* 20%-ной HBr. Диазосоединения из **II** и **III** и диазотированные 4-$O_2NC_6H_4NH_2$, 3-$ClC_6H_4NH_2$ и $2,5$-CH_3-$O(O_2N)C_6H_3NH_2$ являются красителями для найлона и винайлона (от желтого до коричневого цвета).

Chem. Abstrs, 1955, 49, 15906. Katsuya Inouye.

58096. Исследование производных изоксазола. VII. Реакция гидразина и его производных с 5-аминоизоксазолами (3). И с и к а в а, К а н о, К а т а я м а (Isoxazole 誘導體の研究. 第7報. 5-Aminoisoxazole 類と Hydrazine 又はその誘導體との反應. その3. 石川正雄, 加納日出夫, 片山喜久子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 2, 138—141 (япон.; рез. англ.)

3,4-диметил-5-аминоизоксазол (**I**) и $H_2NHNCONH_2$·HCl (по 5 *г*) в 15 *мл* 29%-ного NH_4OH нагревают 2,5 часа, фильтруют, осадок обрабатывают горячей водой, в р-р переходит $H_2NCONHNHCONH_2$, выход 0,1 *г*, т. пл. 252° (разл.); нерастворимую часть осадка (1,2 *г*) промывают 30%-ным р-ром NaOH и горячей водой, получают $(H_2NCONHN=CCH_3)_2$ (**II**), т. пл. 279—280° (из лед. CH_3COOH); из маточного р-ра (после **II**) выделяют 0,1 *г* 3,4-диметил-3-пиразолинона-5 (**III**), т. пл. 271—272°, и 0,2 *г* тетраметилпиразина, т. пл. 78—80°, возгоняется; пикрат, т. пл. 193—194°. 1 *г* $CH_3COCH(CH_3)CONH_2$ в 5 *мл* спирта нагревают с 0,8 *г* $NH_2CONHNH_2$, получают 1,5 *г* 3,4-диметил-5-оксо-3-пиразолин-1-карбоксамида, т. пл. 194° (разл.); 0,5 *г* последнего кипятят 2,5 часа в 8 *мл* воды, получают **III**. 5 *г* **I** и 6 *г* $C_6H_5CONHNH_2$ в 28 *мл* воды кипятят 2,5 часа, получают $C_6H_5CONHN=C(CH_3)_2$ (**IV**), выход 1,2 *г*, т. пл. 285—286° (разл., из CH_3COOH); окисление **IV** при помощи $K_3Fe(CN)_6$ дает 2,3-дибензоил-5,6-диметил-2,3-дигидро-1,2,3,4-тетразин, т. пл. 140°; из маточного р-ра получают $(C_6H_5CONH)_2$, т. пл. 240—241°. 20 *г* 5-(*n*-$H_2NC_6H_4SO_2NH$)-аналога **I** кипятят 1,5 часа с 10 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, получают 17,2 *г* 5-(*n*-аминофенилсульфонамидо)-3,4-диметилпиразола (**V**), т. пл. 240—241° (из CH_3OH). 1,5 *г* **V** кипятят 1 час с 3 *г* $(CH_3CO)_2O$, получают диацетильное производное, т. пл. 229° (разл., из CH_3OH). 2,6 *г* *n*-$(CH_3COCH(CH_3)C(=NH)NH\ SO_2)C_6H_4NH_2$ в 5 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа с 1 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, удаляют CH_3OH, получают 2,3 *г* **V**; аналогично из 3 *г* *n*-$(CH_3COCH(CH_3)C(=NH)SO_2)$-$C_6H_4NHCOCH_3$ и 1 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ получают 2,7 *г* 5-(*n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NH$)-аналога **V**, т. пл. 290—291°, омыление которого дает **V**. Сообщение VI см. РЖХим, 1954, 42970.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1707. K. Kitsuta.

58097. Исследования в ряду нафтофуроксана. IV. Производные 1,2-нафтохинондиоксим-6-сульфокислоты. Б о г д а н о в С. В., К о р о л е в а И. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 243—246

Бисульфитное соединение 1,2-нафтохинондиоксим-6-сульфокислоты (**I**) при окислении HNO_3 или HNO_2 переходит в бисульфитное соединение 1,2-нафтофуроксан-6-сульфокислоты (**II**). При действии соды **II**

образует 2-нитро-1-нафтиламин-4,6-дисульфокислоту (**III**) или 2-нитро-1-нафтол-4,6-дисульфокислоту (**IV**), а при действии NaOH при ~20° переходит в 1,2-нафтохинондиоксим-4,6-дисульфокислоту (**V**). В кислой среде **V** превращается в 2-нитрозо-1-нафтол-4,6-дисульфокислоту (**VI**), при нагревании с NaOH — в 1,2-нафтофуразан-4,6-дисульфокислоту (**VII**), а при окислении HNO_3 — 1,2-нафтофуроксан-4,6-дисульфокислоту (**VIII**). 120 *мл* р-ра **I** (получен из бисульфитного соединения 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислоты и NH_2OH) прибавляют при 65—70° 2 часа к 0,7 молям 24,5%-ной HNO_3, выдерживают при 95° 1 час, нейтрализуют Na_2CO_3, упаривают, из фильтрата получают **II**, выход 12 *г* и 7,2 *г* Na-соли **V**. При окислении 11,57 *г* **I** HNO_2 (из 5,37 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды и 78 *мл* 5,6%-ной HCl) получают 10,2 *г* Na-соли **II**, иглы (из CH_3OH). Р-р 22,3 *г* Na-соли **II** в 125 *мл* 1%-ной соды нагревают до кипения, охлаждают до 20°, прибавляют 27 *г* NaCl и 40 *мл* спирта, через 18 час. выделяют Na-соль **III**, выход 74%. Р-р 10 *г* Na-соли **II** в 100 *мл* 12,5%-ного р-ра соды кипятят 2 часа, охлаждают, выделяют HCl (к-та) Na-соль **IV**, выход 3,8 *г*. Р-р 8,92 *г* Na-соли **II** в 23 *мл* воды и 6,9 *мл* 40,5%-ного NaOH выдерживают при 5° 2 часа и при 18—20° 18 час., выделяют HCl (к-той) Na-соль **V**, выход 94,5%. Р-р 10,5 *г* Na-соли **V** в 65 *мл* воды и 2,1 *мл* 34,4%-ной HCl кипятят 2 часа, NaCl выделяют Na-соль **VI**. Р-р 4,0 *г* Na-соли **V** в 35 *мл* воды и 3,5 *мл* 40,5%-ного NaOH кипятят 8 час., NaCl выделяют Na-соль **VII**, выход 52%. Р-р 10 *г* Na-соли **V** в 50 *мл* воды и 25 *мл* 56,7%-ной HNO_3 кипятят 10 мин., охлаждают, получают Na-соль **VIII**, выход 79,5%.

Сообщение III, РЖХим, 1955, 34521. Ю. Р.

58098. Исследования в ряду нафтофуроксана. V. Сульфирование и хлорирование нафтофуроксана. Богданов С. В., Королева И. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 264—267

Сульфирование 1,2-нафтофуроксана (**I**) слабым олеумом дает смесь сульфокислот, из которой выделяют 1,2-нафтофуроксан-3-сульфокислоту (**II**). Строение **II** устанавливают переводом в 1,2-нафтилендиамин-3-сульфокислоту (**III**), а затем в 1,2-нафтоселенодиазол-3-сульфокислоту (**IV**) и сравнением **IV** с аналогичным в-вом, полученным из 1-нафтиламин-3-сульфокислоты (**V**) через 2-(4′-нитрофенилазо)-1-нафтиламин-3-сульфокислоту (**VI**). При хлорировании **I** Cl_2 в р-ре H_2SO_4 или **II** $KClO_3$ в HCl (к-те) выделяют 3-хлор-1,2-нафтофуроксан (**VII**). Указанные р-ции **I** подтверждают мнение о сходстве строения нафталиновых ядер у **I** и 1,2-нафтофуразана. 15,23 *г* нафтохинондиоксима в 110 *мл* 7,7%-ного р-ра KOH прибавляют 30 мин. при 65—70° к 150 *мл* 22,5%-ной HNO_3, выдерживают при 90° 15 мин., получают **I**, выход 76,9%, т. пл. 124—125° (из сп.). Р-р 7,44 *г* **I** в 28 *мл* моногидрата и 6,4 *мл* 62%-ного олеума выдерживают при 20° 3 часа, разбавляют льдом, нейтрализуют мелом, Са-соль **II** переводят Na_2CO_3 в Na-соль **II**, выход 53,2%; сульфохлорид, т. пл. 221° (разл. из CCl_4). **III** получают из 7,7 *г* Na-соли **II** восстановлением Zn-пылью и HCl (к-та) в присутствии $SnCl_2$ по описанному ранее методу (РЖХим, 1955, 34521), выход 3,8 *г*. **IV** получают действием SeO_2 на 4,04 *г* **III** по описанному ранее методу (РЖХим, 1955, 14030), выход 5,8 *г* Na-соли **IV**, призмы (из воды); сульфохлорид, т. пл. 230° (разл.; из C_6H_5Cl). Расщепление азосоединения из **V** и n-$NO_2 \cdot C_6H_4N_2 \cdot OH$ проводят Zn-пылью в 4%-ном р-ре NaCl в присутствии $CuSO_4$ по описанному ранее методу (Богданов С., 1940, авт. свид. № 56305). **III** переосаждают из р-ра Na_2SO_3-Na_2CO_3. В р-р 23,3 *г* **I** в 200 *мл* 95,5%-ной H_2SO_4 пропускают Cl_2 при 25° 2 часа до привеса 4,4 *г*, выделяют **VII**, выход 30,8%, т. пл. 145,5—146,5° (из CCl_4). В кипящий р-р 6,12 *г* Na-соли **II** в 350 *мл* 3,3%-ной HCl прибавляют 3 часа р-р 7,35 *г* $KClO_3$ в 100 *мл* воды, кипятят 1 час, получают **VII**, выход 1,5 *г*. Ю. Р.

58099. Строение и реакционная способность 2-амино-5-галогенотиазолов и их моно- и полиметилированных производных. Сообщение 2. Экспериментальная часть. Гарро (Structure et réactivité des amino-2 halogéno-5 thiazoles et de leurs dérivés mono et polyméthylés. 2 e Mémoire. Partie expérimentale. Garreau Yvonne. m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 9, 1048—1059 (франц.)

Описан синтез 5-галоидзамещ. производных следующих соединений: 2-амино-(**I**) и 2-ацетиламинотиазола (**II**), 4-метил-**I** и 4-метил-**II** (**III** и **IV** соответственно), 2-метиламино-(**V**) и 2-диметиламино-4-метилтиазола (**VI**), 2-амино-(**VII**) и 2-диметиламино-4,5-диметилтиазола (**VIII**), а также получение замещ. Δ^3-(**IX**) и Δ^4-тиазолинов (**X**) и четвертичных солей (**XIа-м**). Свойства этих соединений рассмотрены в предыдущем сообщении (РЖХим, 1955, 11529). Р-р 15 *г* хлоргидрата (ХГ) **III** в 500 *мл* воды и 84 *мл* HCl (*d* 1,19) охлаждают, приливают к 16 *г* JCl и отделяют ХГ 5-иод-**III**, выход 91,8%, т. пл. 160° (из сп.). Действием NH_4OH на водн. суспензию ХГ выделяют 5-иод-**III** (**IIIа**), т. пл. 114° (из бзл.), неустойчив. При действии 17 *г* JCl на 28 *г* **IV** в 110 *мл* конц. HCl получают аддукт 2 **IV**·JCl, т. пл. 148°, который при нагревании его спирт. р-ра дает 5-иод-**IV**, т. пл. 220°.

а R = NH_2, R′ = H, X = J; **б** R = NH_2, R′ = H, X = Br; **в** R = NH_2, R′ = CH_3, X = J; **г** R = NH_2, R′ = CH_3, X = Br; **д** R = NH_2, R′ = CH_3, X = Cl; **е** R = CH_3NH, R′ = CH_3, X = J; **ж** R = CH_3NH, R′ = CH_3, X = Br; **з** R = $(CH_3)_2N$, R′ = CH_3, X = H; **и** R = $(CH_3)_2N$, R′ = CH_3, X = Br; **к** R = NH_2, R′ = CH_3, X = CH_3, **л** R = CH_3NH, R′ = CH_3, X = CH_3; **м** R = $(CH_3)_2N$, R′ = CH_3, X = CH.

Аналогично из **I** получают ХГ 5-иод-**I**, т. пл. 136°; 5-иод-**I**, т. пл. 112°, неустойчив. При добавлении 4,5 *г* JCl к р-ру 45 *г* **II** в 100 *мл* лед. CH_3COOH образуется 5-иод-**II**, т. разл. 237° (из сп.). Аналогично **IIIа** получают 5-иод-**V**, выход 90%, т. пл. 180°; основание, т. пл. 140°. ХГ 5-бром-**V**, т. пл. 175°. 5,2 *г* $ClCH_2COCH_3$ (**XII**) в 5,2 *мл* воды добавляют к р-ру 6 *г* N,N-диметилтиомочевины (**XIII**) и получают ХГ **VI**·1,5 H_2O, т. пл. 79—80° (из абс. сп.). 5-иод-**VI** и его ХГ получают, как описано выше для **IIIа**, т. пл. 59° и 125° соответственно. К р-ру 1 моля **IV** в 340 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при охлаждении 1 моль Br_2 в 60 *мл* CH_3COOH и отделяют 5-бром-**IV** (**IVа**), выход 87% (неочищ.), т. пл. 207° (из абс. сп.). 50 *г* **IVа** кипятят 30 мин. с 50 *мл* HCl (*d* 1,19), при охлаждении выделяется 25 *г* ХГ 5-бром-**III**, т. пл. 160° (из абс. сп.). Тот же ХГ получают при добавлении Br_2 к р-ру 45 *г* ХГ **III** в 45 *мл* конц. HCl, выход 48 *г*; 5-бром-**III**, т. пл. 96,5°, неустойчив; бромгидрат (БГ), т. пл. 128° (из абс. сп.). Аналогично из **II** (71 *г*) получают 5-бром-**II** (143 *г*), т. пл. 196° (из абс. сп.). Нагреванием 5-бром-**II** с конц. HCl получен ХГ 5-бром-**I**, выход 50%, т. пл. 122—123°; 5-бром-**I**, т. пл. 95° (из бзл.). К 7,5 *г* **VI** в 30 *мл* HBr (к-ты) добавляют 9 *г* Br_2 и отделяют БГ 5-бром-**VI**, т. пл. 145° (из абс. сп.); свободное основание неустойчиво. К теплому р-ру 60 *г* **IV** в 900 *мл* CCl_4 добавляют порциями 56 *г* SO_2Cl_2 и получают 70 *г* 5-хлор-**IV**, т. пл. 197° (из этилацетата). ХГ 5-хлор-**III** получают омылением 5-хлор-**IV**, т. пл. 197° (из этилацетата), выход 71%, т. пл. 147—148° (из хлф.). Тот же ХГ получают также при пропускании рассчитанного кол-ва Cl_2 через р-р ХГ **III** в лед. CH_3COOH, выход 72%; 5-хлор-**III**, т. пл. 104°. К р-ру 10 *г* $CH_3CHBrCOCH_3$ (**XIV**) в 68 *мл* спирта добавляют 38 *г* $CS(NH_2)_2$ (**XV**), получают БГ **VII**, выход 90%, т. пл. 225° (из воды); **VII**, т. пл.

35° (из петр. эф.). К теплому р-ру 50 *г* БГ **VII** в 200 *мл* HBr добавляют 38,2 *г* Br_2, получают БГ 2-имино-4,5-диметил-5-бром-**IX** (**XVI**), выход 71%, т. пл. 200° (из абс. сп.). При упаривании досуха водн. р-ра **XVI** образуется БГ 2-имино-4,5-диметил-5-окси-**IX**, т. пл. 212°. **XVI** кипятят в CH_3OH с **XV** и KOH (1 : 1 : 1 моль), получают БГ (2-имино-4,5-диметил-Δ^3-тиазолинил-5)-S-изотиомочевины, т. пл. 190—192°. CH_2Br-$CHBrCOCH_3$ обрабатывают **XV** и получают дибромгидрат (2-амино-4-метилтиазолил-5)-метил-S-изотиомочевины. К р-ру 3,4 *г* БГ 5-метил-**V** [получен из **XIV** и N-метилтиомочевины, т. пл. 265° (из сп.)] в 6,8 *мл* HBr (к-ты) добавляют 2,45 *г* Br_2 и выделяют БГ 2-метилимино-4,5-диметил-5-бром-**IX**. Из 0,1 моля **XIV** и 1,1 моля **XIII** синтезирован БГ **VIII**, т. пл. 175° (из хлф.). При действии Br_2 на БГ **VIII** в HBr (*d* 1,38) выделен аддукт **VIII**·HBr·Br_2. При действии $(CH_3)_2SO_4$ на **I** и **III** получены соответственно 2-имино-3-метил- и 2-имино-3,4-диметил-**X** (**Xа** и **Xб**). К 20 *г* 5-иод-**I** постепенно добавляют 26 *г* $(CH_3)_2SO_4$, оставляют при охлаждении и отделяют **XIа** (У = CH_3SO_4), т. пл. 180° (из сп.); к р-ру 20 *г* этого соединения в 40 *мл* воды добавляют 6 *мл* NH_4OH (*d* 0,918) и извлекают хлороформом **XIа** (У = OH), т. пл. 108—110°. Из **XIа** (У = OH) при действии рассчитанного кол-ва HCl (к-ты) получают **XIа** (У = Cl), т. пл. 200° (из сп.). Аналогично синтезированы следующие **XI** (в скобках дано значение Y): **б** (CH_3SO_4), т. пл. 114—115° (из сп.); **б** (OH) масло; **б** (Cl) моногидрат, т. пл. 210°; **в** (CH_3SO_4), т. пл. 133° (из воды), **в** (OH), т. пл. 129°, **в** (Cl), т. пл. 190°; **г** (CH_3SO_4),+1,5 H_2O, т. пл. 205—210° (из CH_3OH), **г** (OH) масло, **г** (Cl), т. пл. 230° (из сп.), **г** (Br) [из **г** (OH) в эфирн. р-ре + HBr (к-та)]; **д** (Cl) моногидрат, т. пл. 195°, **е** (Cl) и **ж** (Br); **з** (Cl) [получен из **XII** и N,N′-триметилтиомочевины (**XVII**)]. При добавлении р-ра Br_2 в HBr (к-те) к р-ру **XIз** (У = Br) в HBr (к-те) выпадает молекулярное соединение Br_2 и **XIи** (У = Br), т. разл. 120°; отщепляет Br_2 в р-ре ацетона. При обработке р-ра этого соединения в CH_3OH амиленом образуется моногидрат **XIи** (У = Br), т. пл. 95°. **XIи** (У = Br) получен также из **XIи** (У = CH_3SO_4). К 6 *г* **VII** добавляют 12 *г* $(CH_3)_2SO_4$, охлаждают, добавляют эфир и отделяют **XIк** (У = CH_3SO_4), выход 98%, т. пл. 145° (из сп.). 10 *г* **XIк** (У = CH_3SO_4) в 10 *мл* воды обрабатывают 10 н. р-ром NaOH и экстрагируют эфиром. К эфирн. р-ру добавляют рассчитанное кол-во HBr (*d* 1,38) и выделяют **XIк** (У = Br), выход 66%, т. пл. 245° (из CH_3OH). К р-ру 1 моля **XIк** (У = Br) в теплой HBr (*d* 1,38) добавляют 1 моль Br_2 и выделяют бромистый 2-имино-3,4,5-триметил-5-бром-Δ^3-тиазолиний. 6,4 *г* **XIV** постепенно смешивают с 4 *г* NN′-диметилтиомочевины, охлаждают и после обработки выделяют **XIл** (У = Br), т. пл. 103° (из сп.). Действием Br_2 на **XIл** (У = Br) получено молекулярное соединение Br_2 с бромистым 2-метилимино-3,4,5-триметил-5-бром-Δ^3-тиазолинием (**XVIII**), которое при действии амилена дает **XVIII**. Взаимодействием **XIV** и **XVII** получен **XIм** (У = Br), который очищен через молекулярное соединение (**XIX**) с Br_2. К 2,5 *г* неочищ. **XIм** (У = Br) в 15 *мл* HBr (*d* 1,38) добавляют 0,6 *мл* Br_2 и отделяют **XIX**, т. разл. 60°; **XIX** отщепляют Br_2 при растворении его в ацетоне или при обработке амиленом. К р-ру 0,15 моля ХГ 5-иод-**III** в разб. HCl (1 : 3) добавляют 35 *мл* $CH_2{=}CHCH_2OH$ (**XX**), кипятят 25 мин. и экстрагируют эфиром, после отгонки которого остается 11 *г* маслянистого аддукта C_3H_5OH·JCl (**XXI**), т. кип. 62—63°/2 *мм*, из водн. р-ра выделяют ХГ **III**; ацетильное производное **III**, т. пл. 134—135°. Аналогично из ХГ 5-бром-**III** при нагревании (8 час.) получен C_3H_5OH·BrCl (**XXII**) (выход 50%, т. кип. 98°/19 *мм*), наряду с ХГ **III**. 0,02 моля N-бромацетамида и р-р 5 *мл* **XX** в 30 *мл* разб. HCl (1 : 2) кипятят 2,5 часа и после извлечения эфиром получают **XXII**. 3,25 *г* JCl добавляют к 4,6 *г* **XX** в 30 *мл* разб. HCl (1 : 2) и из р-ра экстрагируют эфиром образовавшийся **XXI**. При пропускании H_2S через водн. р-р 0,5 *г* ХГ 5-иод-**III** (5 час.) выделилось 0,045 *г* S, из р-ра выделен ХГ **III**. Аналогично ведет себя в этих условиях ХГ 5-бром-**III**: за 8 час. выход S составил 50%; ХГ 5-хлор-**III** не выделяет S даже при продолжительности р-ции 24 часа. Все ХГ при обработке их NH_4SH или **XV** образуют ди-(2-амино-4-метилтиазолил-5)-сульфид (**XXIII**). Если исходить из 5-хлор-(бром или иод)-**IV**, образуется моно- или диацетильное производное **XXIII**.

И. Л.

58100. Исследование в области химиотерапевтических средств. XXXIII. 2-гидразинотиазолы. **Бан** (化學療法劑の研究.第33報. 2-Hydrazinothiazole 類について 伴 彰一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 533—537 (япон.; рез. англ.)

Р-р 9,3 *г* $NH_2CSNHNHCOCH_3$ (**I**) в 200 *мл* абс. спирта кипятят 30 мин. с 14 *г* $C_6H_5COCH_2Br$, получают бромгидрат 2-(2-ацетилгидразино)-4-фенилтиазола (**II**), выход 15,4 *г*, т. пл. 230—232°; свободное основание (**III**), т. пл. 202°; пикрат, т. пл. 195°. Из маточного р-ра от **II** получена смесь **III** и 2-гидразино-4-фенилтиазола (**IV**). При обработке р-ра смеси в разб. CH_3COOH бензальдегидом получен 2-(бензилиденгидразино)-4-фенилтиазол, т. пл. 190—191°; при нагревании смеси с CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ получен 2-(1,2-диацетилгидразино)-4-фенилтиазол (**V**), т. пл. 139—141°. 5 *г* **III** кипятят 1 час с 100 *мл* 7%-ной HCl, охлаждают и обрабатывают избытком CH_3COONa; получают **IV**, выход 3,8 *г*, т. пл. 165—167° (из дихлорэтана); пикрат, т. пл. 175° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 90°. 19 *г* **I**, 100 *мл* смеси спирта с ацетоном и 19,6 *г* CH_3COCH_2Br нагревают 2—3 мин., отгоняют в вакууме р-ритель, добавляют 100 *мл* воды, р-р обесцвечивают и добавляют CH_3COONa; получают 2-(2-ацетилгидразино)-4-метилтиазол (**VI**), выход 21 *г*, т. пл. 215—217° (из 50—70%-ного сп.) 5 *г* **VI** и 120 *мл* 2%-ной HCl кипятят 2 часа; при обработке р-ра пикриновой к-той или *n*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$ получают соответственно монопикрат 2-гидразино-4-метилтиазола, т. пл. 192°, или 2-(*n*-ацетиламинобензилиденгидразино)-4-фенилтиазол, т. пл. 247°; после упаривания р-ра в вакууме и перекристаллизации остатка из абс. спирта получают солянокислый 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазин, т. пл. 266—268° (при гидролизе **VI** 20%-ной HCl, выход тиадиазина колич.). Из 4,5 *г* **I** и 8,2 *г* *n*-$O_2NC_6H_4COCH_2Br$ в 150 *мл* абс. спирта получают 2-(2-ацетилгидразино)-4-(*n*-нитрофенил)-тиазол (**VII**), выход 9 *г*, т. пл. 230—250° (разл.). 1 *г* **VII**, 100 *мл* 2%-ной HCl и 30 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа, добавляют по охлаждении $NaHCO_3$ (для осаждения непрореагировавшего **V**), обрабатывают фильтрат NaOH, осадок растворяют в спирте и осаждают добавлением воды; получают 2-гидразино-4-(*n*-нитрофенил)-тиазол, т. пл. 200—202° (разл.). Желтый р-р 4 *г* **V** и 10 *г* $SnCl_2$·$2H_2O$ в 10 *мл* конц. HCl и 60 *мл* воды кипятят до обесцвечивания, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 300 *мл* воды, насыщают H_2S, отделяют SnS и из фильтрата действием NH_4OH осаждают 2-гидразино-4-(*n*-аминофенил)-тиазол, выход 0,8 *г*, т. пл. 180° (разл.). Смесь 6,7 *г* **I**, 8,3 *г* $CH_3COCHClCOOC_2H_5$, 50 *мл* спирта и 50 *мл* воды нагревают на водяной бане до полного растворения, отгоняют спирт в вакууме, остаток растворяют в воде и обрабатывают Na_2CO_3; получают 2-(2-ацетилгидразино)-4-метил-5-карбэтокситиазол (**VIII**), выход 10,3 *г*, т. пл. 224° (из CH_3OH). 1,6 *г* **VIII** и 100 *мл* 4%-ной HCl кипятят 2 часа и добавляют по охлаждении CH_3COONa; получают 2-H_2NNH-аналог **VIII**, выход 1 *г*, т. пл. 185° (из дихлорэтана). Смесь 13 *г* **I**, 13 *г* $CH_3COCHClCH_2CH_2OH$ и 50 *мл* абс.

спирта нагревают 30 мин. на водяной бане; спирт удаляют, при стоянии остатка с сухим ацетоном получают 2-(2-ацетилгидразино)-4-метил-5-(2-оксиэтил)-тиазол (**IX**), выход 4,8 *г*, т. пл. 133—135° (из ацетона). Аналогично нагревают **I** с $CH_3COCHClCH_2CH_2OCOCH_3$ в абс. спирте, получают ацетат **IX** (**X**), т. пл. 128—130° (из CH_3OH-C_6H_6; 1 : 1). При гидролизе **IX** и **X** 2—4%-ной HCl и обработке CH_3COONa и *n*-$(CH_3)_2$-NC_6H_4CHO получена трудно разделимая смесь в-в. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1954, 42990.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9361. K. Kitsuta.

58101. Синтез цианиновых красителей. XVII. Несимметричные трехъядерные красители, содержащие три различных гетероцикла. Т а н а б э (チヤニン色素合成に關する研究. 第 17 報. 完全混成トリメチン三核色素の新合成法. 田邊良久), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 9, 972—976 (япон.; рез англ.)

Из промежуточных продуктов (**I**) действием на них четвертичных солей гетероциклических оснований (**II**) в присутствии безводного CH_3COOK в $(CH_3CO)_2O$, синтезированы несимметричные трехъядерные красители (**III**). К р-ру 4 *г* $ClSCCl_3$ в 40 *мл* лигроина добавляют

$$\underset{\text{I}}{A\!>\!C(=\overset{+}{N}(C_2H_5)-)-CH_2C(=NC_6H_5)CH_2-C(B)=\overset{+}{N}(C_2H_5)-\;\;2J^-} + \underset{\text{II}}{CH_3-C(C)=\overset{+}{N}(C_2H_5)-\;\;J^-} \longrightarrow \underset{\text{III}}{A\!>\!C(=N(C_2H_5)-)-CH=C(CH=C(C)-N(C_2H_5)-)(CH=C(B)-N(C_2H_5)-)}$$

р-р соды и 1,6 *г* $C_2H_5NH_2$, взбалтывают 15—20 мин., лигроиновый р-р отделяют, сушат, добавляют смесь 2 *г* иодэтилата лепидина (**IV**) и 0,8 *г* $CdCO_3$, размешивают 15 мин., осадок отделяют, добавляют лигроин и 3 *г* иодэтилата хинальдина (**V**), нагревают при 100° 15—20 мин. при размешивании, лигроин сливают, остаток кристаллизуют из CH_3OH, получают 3 *г* HCl·HJ (A=хинолил-2, B=хинолил-4), т. разл. 151—2°. При нагревании с Na_2CO_3 в CH_3OH р-р окрашивается в синезеленый цвет ($\lambda_{макс}$ 6600, 6100 и 7150 Å). Аналогично из 3 *г* $ClSCCl_3$, соды, 1,2 *г* $C_6H_5NH_2$ 1,3 *г* **IV**, 0,5 *г* $CdCO_3$, 1,2 *г* иодэтилата 2-метилбензтиазола (**VI**) в небольшом кол-ве лигроина получают 1,4 *г* **I**. HJ (A=хинолил-4, B=бензтиазолил-2), т. разл. 145-146° (из CH_3OH) после нагревания в CH_3OH с Na_2CO_3 $\lambda_{макс}$ 7100 и 5600 Å. Аналогично из 4 *г* $ClSCCl_3$ в 40 *мл* лигроина с содой, 1,6 *г* $C_6H_5NH_2$, 2 *г* **V** и 0,8 *г* $CdCO_3$, 2 *г* **VI** после экстракции ацетоном получают **I**·HJ·HCl (A=хинолил-2, B=бензтиазолил-2), т. разл. 185—186°. 0,5 *г* этого препарата перемешивают с 0,25 *г* **VI**, 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* CH_3COOK, нагревают 15 мин. при 120—30°, получают 0,5 *г* красителя и действием NH_4OH, затем NaJ получают **III** (A=хинолил-2, B=C=бензтиазолил-2). 1 *г* **I**·HJ (A=хинолил-4, B=хинолил-2), 0,5 *г* **VI**, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* CH_3COOK нагревают 15 мин. при 120—30°, осадок (1 *г*) растворяют в $C_6H_5NH_2$, осаждают эфиром, получают иодгидрат 1,1′,1′′-триэтил-*мезо*-(бензтиазолил-2-метил) - 4,2 - триметинхиноцианиндииодид, т. разл. 220—28°, $\lambda_{макс}$ 6000—7000 Å. Его кипятят в CH_3OH с Na_2CO_3, получают **III** (A=хинолил-4, B=C=бензтиазолил-2), т. разл. 225-30°, $\lambda_{макс}$ 7050 и 5900 Å. Аналогично из 0,5 *г* **I**·HJ (A=хинолил-4, B=бензтиазолил-2), 0,25 *г* **V**, 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 0,5 *г* CH_3COOK получают 0,3 *г* 1,1′,1′′-триэтил-*мезо*-(хинальдил- 2)- 4,2- триметинхинотиоцианиндииодида, т. разл. 200—10°, $\lambda_{макс}$ 6000—7000 Å, от него отщепляют HJ, получают **III** (A=хинолил-4,B=C=хинолил-2), т. разл. 180—200°, $\lambda_{макс}$ 7050—5900 Å. Аналогично из 0,5 *г* **I**·HJ и 0,25 **IV** получают 0,2 *г* 1,1′,1′′-триэтил-*мезо*-(лепидинил-2)-2′триметинхинотиоцианиндииодида · ·HJ, т. разл. 190—210°, $\lambda_{макс}$ 6000—7000 Å, отщеплением HJ получают **III** (A=хинолил-2, B=бензтиазолил-2, C=хинолил-4), т. разл. 190—210°, $\lambda_{макс}$ 7050 и 5900 Å.

58102. Синтез цианиновых красителей. XVIII. Новый метод синтеза несимметричных красителей типа Брукера, содержащих три различных гетероцикла. Т а н а б э (チヤニン色素合成に關する研究. 第. 18 報・完全混成 Brooner 型色素の新合成法. (田邊良久), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 1, 98—101 (япон.; рез. англ.)

Действием иодэтилата 2-фениламино-этенилбензтиазола (**I**) или 2-фениламинобензоксазола (**II**) на продукт конденсации (**III**) $ClSCCl_3$ с анилином и иодэтилатами хинальдина и лепидина (см. пред. реф.) получают несимметричные трехъядерные красители типа Брукера. 0,4 *г* **III**, 0,2 *г* **I**,1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,4 *г* CH_3COOK нагревают 15 мин. при 120—130°, получают 0,5 *г* 1,1′,1′′-триэтил-*мезо*-(2′′-бензтиазолил)-винил- 4,2′-триметинхиноцианин-1-хлорид-1′-иодид·HJ, т. разл. 215° (из CH_3OH) $\lambda_{макс}$ 6300 Å и 5800 Å. Действием NaJ получен иодид, очищен осаждением эфиром из р-ра в анилине, т. разл. 180—185°. Аналогично из 0,45 *г* **III**, 0,23 *г* **II**, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* CH_3COOK получают 0,6 *г* 1,1′,1′′-триэтил-*мезо*-(2′′-бензоксазолил)-винил-4,2′-триметинхиноцианин-1 - хлорид-1′′-иодид· HJ, т. разл. 210—215°, $\lambda_{макс}$ 7050, 6550, 5950 Å, краситель-иодид, т. разл. 215—220°. Е. С.

58103. Синтез цианиновых красителей. XIX. Некоторые замечания по поводу синтеза красителей типа Брукера. Т а н а б э (チヤニン色素合成に關する研究. 第 19 報. Brooker 型色素の合成に關する追補. 田邊良久), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 2, 162—167 (япон.; рез. англ.)

При р-ции 3,3′-диэтил-8,10-диметил-9-анилинотриметинтиацианинхлорида · 4HCl (**I**) с **II** (R′= H) получен **III** (R′= H). Из **I** и **II** (R′= CH_3) получен **III** (R′= CH_3). В **I** метильные группы неактивны и трехъядерный краситель может образоваться только с вы-

$$RC(R')=CHNHC_6H_5\;\;J^-\;\;\text{II}\qquad RCH=NC_6H_4N(CH_3)_2\text{-}n\;\;J^-\;\;\text{IV}$$

$$\left[RC(CH_3)=C(C(CH_3)=C\!<^{S}_{N(C_2H_5)}\!>\!C_6H_4)CH=CR'R\right]2J^-\;\;\text{III}\qquad R = C_6H_4\!<^{S}_{\overset{+}{N}(C_2H_5)}\!>\!C-$$

теснением остатка анилина. Это подтверждает высказанное автором ранее (см. РЖХим, 1956, 886) положение, что при конденсации 3,3′-диэтил-9-анилинотриметинтиацианинхлорида и подобных ему соединений с **II** (R′= H) получаются красители типа Брукера, а не типа Кенига. Что конденсации подобного рода возможны, подтверждается тем, что из **II** (R′= H) и **IV** получен 3,3′-диэтилтриметинцианиниодид (**V**) с выходом 90%. К 1 *г* $ClSCCl_3$, 10 *мл* лигроина и 8 *мл* р-ра Na_2CO_3 (0,55 *г* Na_2CO_3 и 23 *мл* воды) прибавляют 0,4 *г* анилина, смесь взбалтывают 15 мин., лигроиновый слой сушат $CaCl_2$, добавляют к смеси 2,6 *г* иодэтилата 2-этилбензтиазола и 1 *г* $CdCO_3$ и нагревают 15 мин. при 100°. Лигроиновый слой сливают, остаток извлекают метанолом, выход **I** 1,55 *г*, т. разл. 240—243°. 0,5 *г* **I**, 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* CH_3COOK нагревают при 120—130° до появления красно-фиолетового окрашивания, добавляют 0,25 *г* **II** (R′= H), снова нагревают 15 мин. при 120—130°, промывают эфиром, водой, анилином и снова эфиром. Выход **III** (R= H) 0,4 *г*, т. разл. 230—235° (из ацетона). $\lambda_{макс}$ (в сп.) 5600 Å. Аналогично из 0,4 *г* **I**, 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 0,4 *г* CH_3COOK и 0,2 *г* **II** (R′= CH_3) получают **III** (R′= =CH_3), препарат очищают переосаждением эфиром из р-ра в анилине и промывают ацетоном, выход 0,4 *г*, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 5850 Å. **II** (R′= CH_3) имеет т. разл. 207°.

0,2 *г* II (R′ = H), 0,2 *г* IV, 0,4 *г* $CdCO_3$ и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 15 мин. при 120—130°, промывают эфиром и анилином, выход V 90%, т. разл. 265°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 5600 A. 2 *г* 1,1′-диэтилмезоанилино-4,4′-триметинхиноцианиндииодида·2 HCl, 1 *г* иодэтилата 4-фениламиновинилхинолина и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 15 мин. при 120—130°, получают голубой краситель (типа Брукера). Из маточного р-ра выделяют 0,32 *г* ацетанилида. Ф. Б.

58104. Синтез цианиновых красителей. XX. Новый метод синтеза нового типа трехъядерных триметиновых красителей. Танабэ, Ясуда (チャニン色素合成に關する研究. 第20報. König型Neocyanine類似トリメチン三核色素の合成.田邊良久，安田道弘)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 8, 814—818 (япон.; рез. англ.)

Синтезирован ряд триметиновых красителей. 0,5 *г* иодэтилата хинальдина (I) нагревают на водяной бане с 2 *мл* $SOCl_2$ и добавляют эфир; получают 2-$Cl_3CC_9H_6N \cdot C_2H_5Cl$ (II), выход 0,65 *г*, т. пл. 148° (разл., из $SOCl_2$-эф.). Аналогично 0,2 *г* иодэтилата лепидина (III) и $SOCl_2$ дают 0,25 *г* 4-$Cl_3CC_9H_6N \cdot C_2H_5Cl$ (IV), т. пл. 129—131° (разл., из $SOCl_2$-эф.). 0,5 *г* 2-$CH_3C_9H_6N \cdot HCl$ и 3 *мл* $SOCl_2$ нагревают 2 часа на водяной бане, добавляют эфир; получают обратно исходный продукт (0,4 *г*). 0,2 *г* II и 0,4 *г* I нагревают 5 мин. с 0,2 *г* CH_3COOK и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 120—130°, промывают эфиром и водой; выход дииодида 1,1′,1″-триэтил-10-(2-хинолил)-2,2′-триметинхиноцианина (V) 0,4 *г*, т. пл. 217° (разл., из ацетона), $\lambda_{макс}$ 5850 A. 0,3 *г* II нагревают 10—15 мин. при 120—130° с 0,6 *г* I, 0,45 *г* $CdCO_3$ и 3 *мл* ксилола, декантируют, остаток промывают водой, смешивают с малым кол-вом анилина, фильтруют, фильтрат обрабатывают эфиром, к осадку добавляют горячую воду, получают 0,5 *г* иодгидрата или иодида V, т. пл. 154° (разл., из сп.), $\lambda_{макс}$ 5850 A, пурпурный краситель. 0,45 *г* иодгидрата или иодида V нагревают 30 мин. с 4 *мл* конц. NH_4OH, охлаждают, получают V, пурпурный краситель, т. пл. 207° (разл., из сп.). Аналогично из 0,2 *г* IV, 0,4 *г* III, 0,2 *г* CH_3COOK и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают дииодид 1,1′,1″-триэтил-10-(4-хинолил)-4,4′-триметинхиноцианин (VI), зеленый краситель, $\lambda_{макс}$ 6700 и 5950 A; из 0,3 *г* IV, 0,6 *г* III, 0,45 *г* $CdCO_3$ и 3 *мл* ксилола получают 0,75 *г* иодгидрата или иодида VI, зеленый краситель, т. пл. 184° (разл., из сп.), $\lambda_{макс}$ 7100 и 5950 A. Конц. NH_4OH нагревают до прекращения выделения газа, добавляют иодгидрат или иодид VI, нагревают 1,5 часа; получают VI, синезеленый краситель, т. пл. 205—210° (разл., из сп.), $\lambda_{макс}$ 6700 и 5950 A. 0,2 *г* иодэтилата 2-метилбензтиазола (VII) обрабатывают, как при синтезе II; выход хлорэтилата 2-(трихлорметил)-бензтиазола (VIII) 0,2 *г*, т. пл. 125° (разл., из эф.). Из 0,2 *г* VIII, 0,4 *г* VII, 0,2 *г* CH_3COOK и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (5 мин., 120—130°) получают 0,35 *г* дииодида 1,1′,1″-триэтил-*мезо*-(2-бензтиазолил)-2,2′-триметинтиацианина (IX), красный краситель, т. пл. 85°, $\lambda_{макс}$ 5450 A. 0,3 *г* VIII, 0,6 *г* VII, 0,45 *г* $CdCO_3$ и 3 *мл* ксилола нагревают 10—15 мин. при 120—130°, извлекают анилином; получают дииодгидрат или дииодид IX, пурпурный краситель, т. пл. 125° (разл., из ацетона), $\lambda_{макс}$ 5750 A. 0,5 *г* дииодгидрата или дииодида IX и 4 *мл* конц. NH_4OH (нагретого до прекращения выделения газа) оставляют при ~20°, фильтруют, перекристаллизовывают из ацетона, получают IX.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12411. K. Kitsuta.

58105. Синтезы азотистых гетероциклов. 85. Производные 2-меркапто-5-аминотиазола. Такахаси, Нисигаки (含窒素環化合物の合成. 第85報.2-メルカプト-5-アミノチアゾール誘導體について.その4-.高橋西藏,西垣貞男)，藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1071—1075 (япон.; рез. англ.)

К р-ру 2,8 *г* H_2NCH_2CN (I) в 20 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ (II) прибавляют при 0° в несколько приемов P_2O_5 и 4 *г* CS_2 в 10 *мл* II, фильтруют и промывают осадок на фильтре II и эфиром; получают 2-меркапто-5-аминотиазол (III), выход 4 *г*, т. пл. 220—230°. К р-ру 0,6 *г* III в 10 *мл* CH_3OH прибавляют 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и оставляют на ночь; получают 2-меркапто-5-ацетиламинотиазол, выход 0,5 *г*, т. пл. 246° (разл., из CH_3OH). К р-ру 3 *г* I в 10 *мл* II прибавляют по каплям при 0° 5,7 *г* C_6H_5CHO и 4,2 *г* CS_2 в 10 *мл* II, перемешивают 1 час при 10°, оставляют на ночь, фильтруют и промывают II и CS_2; получают 2-меркапто-5-бензилиденаминотиазол (IV), выход 4,2 *г*, т. пл. 198°. Взаимодействием Na-производного IV и CH_3Hal получен S-метил-IV, т. пл. 192°. Аналогично получены: 2-меркапто-5-(*n*-нитробензилиденамино)-тиазол (V), т. пл. 260° (из пиридина) и его S-алкил-(аралкил)-производные (перечисляются алкил (аралкил), выход, т. пл. в °C): CH_3, 0,5 *г*, 168—169 (из смеси сп.-ацетон); C_4H_9, 75%, 127—128; $C_6H_5CH_2$, 96%, 181—181,5; 2-меркапто-5-(*n*-оксибензилиденамино)-тиазол (VI), т. пл. 225—226° (разл., из ацетона), и S-метил-VI, т. пл. 146—147°; 2-меркапто-5-(*o*-оксибензилиденамино)-тиазол, т. пл. 238—240° (разл., из ацетона) и его S-алкилпроизводные (перечисляются алкил, выход в %, т. пл. °C): CH_3, 80, 200—202; $CH_2{=}CHCH_2$, 70, 122—123 (из сп.); C_4H_9, 75, 70—71; 2-меркапто-5-(*n*-хлорбензилиденамино)-тиазол, т. пл. >260°, и его S-алкил-(аралкил)-производные (перечисляются алкил(аралкил), выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 75, 97—98 (из сп.); C_4H_9, 80, 178—179; *изо*-C_5H_{11}, 82, 95—96 (из сп.); $C_6H_5CH_2$, 93, 145—146; 2-меркапто-4 пропенил-5-(*n*-нитробензилиденамино)-тиазол (VII), т. пл. >260°, и S-метил-VII, выход 80%, т. пл. 168—169; 2-меркапто-4-пропенил-5-(*o*-оксибензилиденамино)-тиазол (VIII), т. пл. 255—257° (разл., из смеси ацетон-пиридин) и S-бутил-VIII, выход 80%, т. пл. 75—76° (из сп.); 2-меркапто-4-пропенил-5-(*n*-хлорбензилиденамино)-тиазол, т. пл. 268—270° (разл., из пиридина), и его S-алкилпроизводные (перечисляются алкил, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 80, 54—55; C_3H_7, 75, 63—64 (из сп.); C_4H_9, 78, 55—56. К 6 *г* V в 40 *мл* 10%-ного NH_4OH добавляют по каплям 16 *мл* р-ра $(NH_4)_2S$ (приготовленного из 25%-ного NH_4OH) и 12 *мл* 25%-ного NH_4OH, нагревают 1 час при 80°, охлаждают, нейтрализуют CH_3COOH, нагревают 10 мин. при 100°, фильтрат упаривают в токе H_2 при уменьшенном давлении до 30 *мл*; получают 2-меркапто-5-(*n*-аминобензилиденамино)-тиазол (IX), выход 4,2 *г*, т. пл >260°, и S-бутил-IX, т. пл. 119—120° (разл.). Нагреванием последнего (0,6 *г* в 10 *мл* спирта и 2 *г* пиридина) с 3 *г* $(CH_3CO)_2O$ в течение 1 часа при 100° получен 2-бутилмеркапто-5-(*n*-ацетамидобензилиденамино)-тиазол, выход 0,3 *г*, т. пл. 144—145° (разл., из сп.). Сообщение 84 см. РЖХим, 1955, 45942. А. Т.

58106. Синтезы азотистых гетероциклов. 86. Производные 5-аминотиазола. Такахаси, Нисигаки, Сакамото (含窒素環化合物の合成. 第86報5アミノチアゾール誘導體について. その1.高橋西藏，西垣貞男，坂本貞文)，藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1076—1078 (япон.; рез. англ.)

К р-ру 2,8 *г* H_2NCH_2CN (I) в 100 *мл* эфира и 10 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ (II) добавляют по каплям р-р 5 *г* CH_3CO-NCS (III) в 50 *мл* эфира, оставляют на 1 час, прибавляют 20 *мл* 10%-ной HCl в спирте, перемешивают 1 час, фильтруют и промывают осадок II и эфиром; получают солянокислый 2-ацетамидо-5-аминотиазол (IV), выход 6 *г*, т. пл. 171—175° (разл.). К р-ру 4,8 *г* DL-$CH_3CH=$

$=CHCH(CN)NH_2$ в 30 *мл* эфира прибавляют при 0° 5 *г* **III** в 20 *мл* эфира и оставляют на 2 дня при 0°; получают 2-ацетамидо-4-пропенил-5-аминотиазол, выход 2 *г*, т. пл. 104—110°; последний при перекристаллизации из спирта превращается в 2-ацетамидо-4-пропенилтиазолинон-5, т. пл. 212—213° (разл.). Аналогично синтезирован 2-бензамидо-4-пропенил-5-аминотиазол, т. пл. 215—216° (разл.). Р-р 1,2 *г* **IV** в 10 *мл* спирта обрабатывают CH_3COONa, отделяют NaCl и фильтрат обрабатывают 0,6 *г* C_6H_5CHO при 50°; получают $SC(NHCOCH_3)=NCH=CN=CHR$ (**V**), где $R = C_6H_5$ (**VI**), выход 1 *г*, т. пл. 217—218° (из сп.). **VI** получен также при обработке 0,4 *г* **I** в 5 *мл* эфира и 5 *мл* **II** смесью 0,8 *г* C_6H_5CHO и 0,8 *г* **III**; выход **VI** 1,1 *г*. Аналогично синтезированы другие **V** (перечисляются R, т. пл. в °С): *о*-OHC_6H_4, 256—258 (из ацетона); *п*-OHC_6H_4, 225—227; $C_6H_5CH=CH$, 270; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 223—224 (разл.), а также 2-ацетамидо-4-пропенил-5-(*о*-оксибензилиденамино)-тиазол, т. пл. 278—280° (разл.), и 2-ацетамидо-4-пропенил-5-(циннамилиденамино)-тиазол, т. пл. 242—244° (разл., из смеси ацетон-пиридин). Р-р 10 *г* *п*-$C_6H_5(N=NOH)SO_2OH$ в 5%-ном р-ре NaOH обрабатывают р-ром 23 *г* 2-аминотиазола в 60 *мл* спирта, выдерживают 3 часа, нагревают до 100°, добавляют 16 *г* $SnCl_2$ в 75 *мл* 35%-ной HCl, нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH, экстрагируют 200 *мл* эфира, экстракт упаривают до 50 *мл* и добавляют р-р пикриновой к-ты в эфире; получают пикрат 2,5-диаминотиазола, выход 1,5 *г*; при его кристаллизации из спирта получен $C_3H_5N_3S \cdot 2C_6H_3O_7N_3 \cdot 2C_2H_5OH$, т. пл. 220—222° (разл.). А. Т.

58107. Синтезы азотистых гетероциклов. 87. Производные 5-аминотиазола. Такахаси, Нисигаки (含窒素環化合物の合成. 第 87 報. 5 アミノチアゾール誘導體について. その 2. 高橋酉藏，西垣貞男），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 10, 1078—1082 (япон.; рез. англ.)

Через р-р 5,6 *г* H_2NCH_2CN (**I**) и 10 *г* C_6H_5CHO в 30 *мл* спирта пропускают в течение 3 час. COS; получают $SC(OR)=NCH=CN=CHR'$ (**II**), где R = H, $R' = C_6H_5$ (**III**), выход 7 *г*, т. пл. 228—229° (из сп.). **III** получен также взаимодействием $C_6H_5CH=NCH_2CN$ (**IV**) (7,2 *г* в 20 *мл* спирта) с COS; выход 8,2 *г*. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,11 *г* Na и 40 *мл* спирта) прибавляют 1 *г* **III**, кипятят 5 мин. с CH_3J; получают **II** ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$), выход 0,9 *г*, т. пл. 223—225° (из сп.). Аналогично синтезированы другие **II** (перечисляются R, R′, т. пл. в °С): C_2H_5, C_6H_5 (**V**), 193—195; C_3H_7, C_6H_5, 182—184; $CH_2=CHCH_2$, C_6H_5, 210—212; C_4H_9, C_6H_5, 194—195; *изо*-C_5H_{11}, C_6H_5, 192—193; $CH_3(CH_2)_6$, C_6H_5, 121—122; $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, 182—183; H, *п*-ClC_6H_4, 255—257 (разл., из ацетона); CH_3, *п*-ClC_6H_4, 151—152; C_3H_7, *п*-ClC_6H_4, 103—105 (из сп.); H, *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, 196—198 (разл.); CH_3, *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, 215—216; C_2H_5, *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, 154—155; H, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, >270; CH_3, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 226—227 (разл.); C_2H_5, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 219—220; C_3H_7, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 233—235; C_4H_9, *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 227—230; H, *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, >270; CH_3, *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, 266—268 (разл.); C_2H_5, *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, 253—254 (разл.); C_3H_7, *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, 261—262 (разл.); $CH_2=CHCH_2$, *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, 270, C_4H_9, *п*-$CH_3CONHC_6H_4$, 262—264 (разл.). **V** получен также нагреванием (20 час., 50°) 0,7 *г* **IV** и 9 *г* $C_2H_5OCS_2CH_2COOH$ в 50 *мл* спирта; смесь упаривают до 30 *мл* и охлаждают; выход **V** 2,5 *г*. Приведены данные о туберкулостатич. действии описанных соединений in vitro. А. Т.

58108. Синтез азотистых гетероциклов. 89. Фотосенсибилизирующие красители. 10. Такахаси, Сатакэ (含窒素環化合物の合成. 第 89 報. 感光色素について. その 10. 高橋酉, 藏佐竹健三），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 2, 135—138 (япон.; рез. англ.)

Конденсацией четвертичных солей 2,6- (**I**), 2,4- (**II**) лутидина и 2,4,6-коллидина (**III**) с *п,п′*-дикарбэтокси-(**IV**), *п, п′*-дибром-(**V**), 2,2′,4,4′-тетрахлор-(**VI**), *п, п′*-диметил-(**VII**)-дифенилформамидинами, α,α′-(**VIII**), β,β′- (**IX**) - динафтилформамидинами, 3,3′,5,5′-тетрахлор-(**X**), 3,3′,5,5′-тетрабром-(**XI**)-дипиридил-(2,2′)-формамидинами получено 21 аминовинильное соединение общей ф-лы (**XII**). 5,5 *г* *п*-$NH_2C_6H_4COOC_2H_5$ и 4,9 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ нагревают 1,5 часа при 120°, выход **IV** 6 *г*, т. пл. 193° (из бзл.). 4 *г* 1,2,4-$NH_2C_6H_3Cl_2$ и 2 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ нагревают 3 часа при 120°, выход **VI** 2,5 *г*, т. пл. 95° (из бзл.). 5 *г* α-$C_{10}H_7NH_2$ и 2,5 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ нагревают 1,5 часа при 130—140°, выход **VIII** 5 *г*, т. пл. 202° (из бзл.). Аналогично из 5 *г* β-$C_{10}H_7NH_2$ и 2,5 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ получают 5 *г* **IX**, т. пл. 186° (из бзл.). 2,4 *г* 2-амино-3,5-дихлорпиридина и 1,5 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ нагревают 3 часа при 120°, выход **X** 1,8 *г*, т. пл. 208° (из бзл.). Из 5 *г* **II** и 7 *г* CH_3J получают 6 *г* иодметилата **II**, т. пл. 118° (из CH_3OH). Аналогично получают иодметилат **III**, т. пл. 204° (из CH_3OH). 1,3 *г* **IV** и 1 *г* иодэтилата **I** нагревают 30 мин. при 140°, выход **XII** ($R = C_2H_5$, $R' = H$, $R'' = CH_3$, Ar = *п*-$C_6H_4COOC_2H_5$) (**XIIа**) 1,1 *г*, т. разл. 254° (из сп.). Аналогично получены **XII** с теми же значениями R′, R″ и Ar, что и у **XIIа**, у которых R = *н*-C_3H_7, т. пл. 196°; R = *н*-C_4H_9, т. разл. 208°; R = *н*-C_7H_{15}, т. разл. 223°; R = *н*-C_8H_{17}, т. разл. 193°; **XII** [R = *н*-C_7H_{15}, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = *п*-C_6H_4Br (из **V** и иодгептилата **I**)], т. разл. 142°; **XII** (R = *н*-C_8H_{17}, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = *п*-C_6H_4Br), т. разл. 139°; **XII** ($R = C_2H_5$, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = 2,4,-$C_6H_3Cl_2$) (из иодэтилата **I** и **VI**), т. разл. 239—240°; **XII** (R = *н*-C_7H_{15}, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = 2,4,-$C_6H_3Cl_2$), т. пл. 174°; **XII** (R = *н*-C_6H_{13}, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = *п*-$C_6H_4CH_3$), (из иодгексилата **I** и **VII**), т. пл. 154°; **XII** (R = *изо*-C_5H_{11}, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = *п*-$C_6H_4CH_3$), т. пл. 197°; **XII** ($R = C_2H_5$, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = α-$C_{10}H_7$) (**XIIб**) (из иодэтилата **I** и **VIII**), т. пл. 219°; **XII** с теми же значениями R′, R″ и Ar, что у **XIIб**, у которых R = *н*-C_3H_7, т. пл. 211°, R = *н*-C_7H_{15} т. пл. 141°; **XII** ($R = C_2H_7$, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = β-$C_{10}H_7$) (**XIIв**) (из иодэтилата **I** и **IX**), т. разл. 252°; **XII** с теми же значениями R′, R″ и Ar, что у **XIIв**, у которых R = *н*-C_4H_9, т. разл. 246°; R = *н*-C_7H_{15}, т. пл. 192°; **XII** (R′ = *н*-C_6H_{13}, R′ = H, $R'' = CH_3$, Ar = 3,5-дихлорпиридил-2) (из иодгексилата **I** и **X**), т. пл. 174°, R = *н*-C_7H_{15}, т. разл. 188°; **XII** ($R = R' = CH_3$, R″ = H, Ar = 3,5-дибромпиридил-2) (из иодметилата **II** и **XI**), т. разл. 237°; **XII** ($R = R' = R'' = CH_3$, Ar = 3,5-дибромпиридил-2) (из иодметилата **III** и **XI**), т. разл. 202°. Г. Д.

58109. Синтез азотистых гетероциклов. 90. Фотосенсибилизирующие красители. 11. Такахаси, Сатакэ, Ясуи (含窒素環化合物の合成. 第90報. 感光色素について・その11. 高橋酉藏, 佐竹健三, 安井茂夫). 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 6, 577—580 (япон.; рез. англ.)

Описана конденсация 5,5′-дибром- (**I**), 5,5′-дихлор- (**II**) и 5,5-дииоддипиридил-2,2′-формамидина (**III**) и 2,2′-диэтоксидипиридил-5,5′-формамидина (**IV**) с иодэтилатом 2,6-лутидина. При этом из **I**, **II**, **III** получают соединения типа (**V**) и (**VI**). Описана также конденсация иодметилата (**VII**), иодэтилата (**VIII**), иодпропилата (**IX**), иодизоамилата (**X**) и иодгептилата (**XI**) 4-этил-

пиридина с I, II, III, приводящая к образованию соединений типа (XII). 3,2 г иодэтилата 2,6-лутидина (XIII) и 4,7 г I нагревают 15 мин. при 155—160°, выход VI (X = X′= Br) 0,12 г, т. разл. 277° (из CH_3OH). В маточном р-ре после кристаллизации остается V (X = Br) (Va), выход 3 г. 0,58 г Va и 0,34 г II нагревают 15 мин. при 190°, получают 0,27 г VI (X = Br, X′= Cl), т. разл. 281,5° (из CH_3OH); из 0,58 г Va и 0,58 г III получают 0,32 г VI (X = Br, X′= J), т. разл. 259,5° (из CH_3OH). Нагревают 10,5 г 2-этокси-5-аминопиридина и 9,2 г $HC(OC_2H_5)_3$ (140°, 2 часа), получают 13 г IV, т. пл. 102—103° (из CH_3OH). Из 2,6 г XIII и 2,8 г IV при 135° за 30 мин. получают 1,5 г иодэтилата 2-ω-[(2-этоксипиридил-5)-амино]-винил-6-метилпиридина, т. разл. 258,5° (из CH_3OH). 5,4 г 4-этилпиридина (XIV) и 7,8 г CH_3J нагревают 8 час. при 100°, получают VII, т. пл. 280° (из сп.). 4,3 г XIV и 6,7 г C_2H_5J нагревают 13 час. при 100°, получают 7,5 г VIII, т. пл. 280° (из сп.). 4,3 г XIV, 7,5 г C_3H_7J нагревают 18 час. при 120°, получают 11 г IX. Из 3,5 г XIV и 7,2 г *изо*-$C_5H_{11}J$ за 20 час. при 120° получают 9,5 г X. Из 3,2 г XIV и 7,6 г C_7H_{15} J за 20 час. при 140° получают 0,5 г XI. Нагревают I, II, III с VII, VIII, IX, X и XI соответственно (135—150°, 25—40 мин.) и продукт р-ций кристаллизуют из спирта; получают: из 0,5 г II и 0,5 г VII — 0,45 г XII (R = CH_3, X = Cl), т. разл. 283°; из 0,5 г II и 0,6 г VIII — 0,55 г XII, (R = C_2H_5, X = Cl), т. пл. 257°; из 0,65 г II и 0,7 г IX — 0,58 г XII (R = C_3H_7, X = Cl), т. разл. 234°; из 0,56 г II и 0,7 г X — 0,52 г XII (R = *изо*-C_5H_{11}, X = Cl), т. разл. 244°; из 0,73 г II и 1 г XI — 0,55 г XII (R = C_7H_{15}, X = Cl), т. разл. 134—135°; из 0,9 г I и 0,61 г VII — XII (R = CH_3, X = Br), т. разл. 275—276,5°; из 0,9 г I и 0,65 г VIII—XII, (R = C_2H_5, X = Br); из 0,8 г I и 0,6 г IX—0,25 г XII (R = C_3H_7, X = Br), т. разл. 227°; из 0,7 г I и 0,6 г X—0,3 г XII (R = *изо*-C_5H_{11}, X = Br), т. разл. 238,5—239°; из 1 г I и 0,9 г XI — 0,15 г XII, (R = C_7H_{15}, X = Br), т. пл. 145—146°; из 1,1 г III и 0,6 г VII — 0,65 г XII, (R = CH_3, X = J), т. разл. 272°; из 0,28 г III и 0,16 г VIII — 0,06 г XII (R = C_2H_5, X = J), т. разл. 253—254°; из 0,9 г III и 0,55 г IX — 0,4 г XII, (R = C_3H_7, X = J); из 0,9 г III и 0,6 г X — 0,3 г XII (R = *изо*-C_5H_{11}, X = J), т. разл. 217,5—218°; из 0,97 г III и 0,7 г XI — 0,4 г XII (R = C_7H_{15}, X = J), т. разл. 160—161°. Е. С.

58110. 1,2,4-Тиадиазолы. Сообщение V. Получение и свойства 3-амино-5-фенил-1,2,4-тиадиазола. Гердселер, Финке (Über 1.2.4-Thiodiazole, V. Mitteil.: Darstellung und Eigenschaften des 3-Amino-5-phenyl-1.2.4-thiodiazols. Goerdeler Joachim, Fincke Albrecht), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 1033—1036 (нем.)

Действием гуанидина на $C_6H_5CSOC_2H_5$ (I) получен тиобензоилгуанидин $C_6H_5CSNHC(=NH)NH_2$ (II), который при дегидрировании переходит в 3-амино-5-фенил-1,2,4-тиадиазол $SN=C(NH_2)N=C-C_6H_5$ (III). Проведено сравнение свойств III и изомерного 5-амино-3-фенил-1,2,4-тиадиазола (IV). Основность III ниже (pK_a 0,1), чем IV (pK_a 1,4), максимум поглощения III при 20 и 40 mμ меньше IV и сдвинут в длинноволновую часть. Отсутствие р-ций с H_2S и HJ и способность диазотироваться в специфич. условиях также отличает III от IV. Смесь 0,05 моля I и 0,05 моля гуанидина в виде (30%-ного спирт. р-ра) встряхивают при ~0° в запаянной трубке 30 мин. (выделение II) и оставляют на 2 часа при ~0° и на 5 дней при ~20°, при охлаждении добавляют 5 г безводн. Na_2CO_3 и 30 мл CH_3OH и затем по каплям (1 час) 7 г Br_2 в 15 мл CH_3OH, нагревают при ~100°, добавляют горячую воду и получают III, выход 28%, т. пл. 131° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 110° (разл.); III·$AgNO_3$, т. разл. >200° (из воды); ацетильное производное, т. пл. 143° (из сп.). 1,8 г III и 2,4 г *n*-ацетамидобензолсульфохлорида в 5 мл сухого пиридина нагревают (~100°, 1 час), добавляют 10 мл лед. CH_3COOH и 25 мл воды, получают *n*-ацетамидобензолсульфамидное производное III, выход 82%, т. пл. 114—115° (моногидрат, из CH_3OH). При омылении (2 н. NaOH ~100°, 2 часа) выделяют 3-(*n*-аминобензолсульфамидо)-5-фенил-1,2,4-тиадиазол, т. пл. 187° (из сп.-воды; 1 : 1). 0,9 г III в 10 мл 85%-ной H_3PO_4 диазотируют 0,5 г $NaNO_2$ и через 10 мин. прибавляют р-р 5 г фенола в 5 мл CH_3OH, выливают в воду и отделяют 5-фенил-1,2,4-тиадиазол-3-азофенол, выход 64%, т. пл. 212—217° (разл., из CH_3OH). Аналогично получен 5-фенил-1,2,4-тиадиазол-3-*азо*-β-нафтол, т. пл. 202—404°. Сообщение IV, РЖХим, 1956, 9846. Б. Д.

58111. Биологически активные замещенные в ядре сульфамиды. 1. Химические и физические свойства некоторых замещенных в ядре сульфаниламидо-2-тиазолов и их синтезы. Куон, Даниэлс, Камлер (Biologically active nuclear-substituted sulfonamides. I. Chemical and physical properties of some nuclear-substituted sulfanilamido-2-thiazoles and their syntheses. Quan S. E., Daniels T. C., Kumler W. D.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 6, 321—326 (англ.)

С целью изыскания антибактериальных препаратов при ацилировании 2-аминотиазола (I) в этилацетате (II) 2-хлор-(IIIа), 2-метил-(IIIб) и 3-метил-(IIIв)-4-ацетамидобензолсульфохлоридами с последующим омылением CH_3CO-группы синтезированы 2-(2-хлор)-(IVа), 2-(2-метил)-(IVб), 2-(3-метил) (IVв)-сульфаниламидотиазолы. УФ-спектр IVв резко отличается от спектров IVа, IVб и сульфатиазола (V), очевидно, за счет стереоэффекта. При взаимодействии V с диазониевыми солями *о*-нитро-, *м*-нитро-, *n*-нитро- (VI) и незамещ.-анилинов с выходами ~100% синтезированы следующие 2-(3-*азо*-замещ.-сульфаниламидо)-тиазолы (VII) (указаны заместитель, т. пл. в °С и pK_a): *о*-$NO_2C_6H_4N_2$—, ~190 (разл.), 6,45; *м*-$NO_2C_6H_4N_2$—, ~160 (разл.), 6,25; *n*-$NO_2C_6H_4N_2$— (VIIа), ~200 (разл.), 5,7; $C_6H_5N_2$—, ~180 (разл.), 5,85. pK_a IV и VII определены путем растворения 1 ммоля их в 20 мл спирта и 20 мл 0,1 н. NaOH с последующим титрованием 0,2 н. HCl в 50%-ном спирте с применением стеклянного электрода. Попытки определения реакционной способности NH_2-группы в положении 4 путем ацетилирования, окисления $Ce(SO_4)_2$, а также через образование оснований Шиффа были безуспешны. К 400 г технич. $HOSO_2Cl$ постепенно при 8—15° прибавляют 115 г *м*-хлорацетанилида, нагревают до 43° (за 2 часа), затем до 70° (за 10 мин.), после выдержки (70°, 6 час.) выливают на 3 л льда, получают клейковидный IIIа, который переосаждают из ацетона водой, выход ⩽ 50%; для последующей операции его растворяют в 300 мл II и сушат сперва NaCl, затем Na_2SO_4. Аналогично IIIа из *о*-метилацетанилида (60°, 9 час.) получают IIIб, выход ~50%, и из *м*-метилацетанилида (60°, 5—6 час.) — IIIв, выход 70—85%. 0,4 моля I в 50 мл II и 20 мл сухого пиридина медленно обрабатывают при 4° р-ром IIIа (~0,3 моля) в 300 мл II, прибавляют 0,15 моля безводн. CH_3COONa, после выдержки (~20°, 14—18 час.) упаривают в вакууме, остаток промывают

водой и кипятят 30 мин. в 500 *мл* 2 н. NaOH, подкисляют 500 *мл* 4 н. HCl и после нейтр-ции получают **IVа**, выход ~20%, т. пл. 223,5° (из сп.), pK_α 6,95. Аналогично, из **I** и **IIIб** получают **IVб**, выход ~40%, т. пл. 215° (из сп.), pK_α 7,3; из **I** и **IIIв** (омыление CH_3-CO-группы 10%-ной HCl) получают **IVв**, выход 67%, т. пл. 196,5° (из 10%-ной CH_3COOH), pK_α 7,0. Р-р 0,11 моля **V** и 0,2 моля NaOH в 150 *мл* воды приливают к охлажд. р-ру **VI** (приготовлена из 0,1 моля *п*-нитроанилина), выдерживают 10 мин. и после нагревания (60—70°, 1 час) получают **VIIа**. Р. Г.

58112. Синтез некоторых органических соединений фосфора, содержащих трихлорметильную группу. Кеннард, Гамильтон (The synthesis of certain organophosphorus compounds containing the trichloromethyl group. Kennard Kenneth C., Hamilton Cliff S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1156—1159 (англ.)

Описано получение дихлорангидрида трихлорметилфосфиновой к-ты (**I**) и изучено взаимодействие его с *п*-нитроанилином, *п*-анизидином (**II**), анилином (**III**), N-метиланилином (**IV**), циклогексиламином (**V**), N-метилциклогексиламином и пиперидином (**VI**). Р-цией **I** с **III** получают хлористый трихлорметилфосфонанилид (**VII**), не реагирующий далее с анилином. При р-ции **I** с **IV** и пиридином образуется твердый продукт, являющийся производным глутаконового диальдегида, образование которого происходит с разрывом пиридинового кольца в начальной стадии р-ции. Описаны продукты ф-лы CCl_3POAB (перечисляются радикалы A и B, выход в %, т. пл. в °C): Cl, Cl, 81—84, 155—156; NHC_6H_5, Cl, 100, 112—113 (из эф.); OC_2H_5, OH (соль **III**), 71, 196—198 (разл.; из сп.) (**VIII**); $NHC_6H_4OCH_3$, OH (соль **II**), 76, 169—170 (разл.); NHC_6H_5, OH (соль **III**), 84, 190—191 (разл.) (**IX**); NC_5H_{10}, NC_5H_{10}, 84, 238—240 (из CH_3OH-эф.) (**X**); $N(CH_3)C_6H_{11}$, Cl, 100, т. кип. 144—145°/0,5 *мм*; NHC_6H_{11}, Cl, 100, 118—119 (из сп.); NHC_6H_5, OCH_3, 60, 146—147 (из CH_3OH) (**XI**); NHC_6H_5, OC_2H_5, 45, 135,5—136,5 (из сп.) (**XII**); $N(CH_3)C_6H_5$, Cl, 70, 57—58 (из сп.) (**XIII**); NHC_6H_5, NHC_6H_{11}, 34, 198—199 (из сп.) (**XIV**); NHC_6H_{11}, NHC_6H_{11}, 23, 191—192 (из сп.) (**XV**); NHC_6H_5, $NHNH_2$, 82, 191—193 (разл.; из сп.) (**XVI**); NHC_6H_5, $NHN=C(CH_3)_2$, 100, 147—148 (из сп.) (**XVII**); NHC_6H_5, $NHN=CHC_6H_5$, 90, 195,5—197 (из сп.) (**XVIII**); Cl, $N=CH[CH=CHNC_6H_5(CH_3)]_2$, 76, 155,5—157 (разл.; из $CHCl_3$, ацетона, сп.) (**XIX**); Cl, $N=CH[CH=CHNC_6H_4Cl(CH_3)]_2$ (хлоргидрат), 85, 184—185 (разл.) (**XX**); OH, $NHP(O)(OH)CCl_3$ (дианилиновая соль), 45, 256—288 (разл.); $C_6H_5N(CH_3)(CH=CH)_2CHO$, 100, 81—82 (из сп.) (**XXI**); $ClC_6H_4N(CH_3)(CH=CH)_2CHO$, 100, 115—116 (из сп.) (**XXII**). **I** получают нагреванием смеси 1 моля безводн. $AlCl_3$, 1 моля PCl_3 и 1,2 моля CCl_4. Диэтиловый эфир трихлорметилфосфиновой к-ты получают прибавлением в течение 2 часов 47,3 *г* **I** к кипящему р-ру, содержащему 200 *мл* абс. спирта и 45 *г* триэтиламина, выход 53%, т. кип. 130—131°/14 *мм*, n_D^{25} 1,4580. **VIII** получают кипячением р-ра, содержащего 12,8 *г* **I**, 10,2 *г* **III** и 100 *мл* C_6H_6. N-(*п*-метоксифенил)-Р-трихлорметилфосфонамидат *п*-анизидиния получают кипячением смеси 23,7 *г* **I**, 54,3 *г* **II** и 300 *мл* C_6H_6. **IX** получают аналогично предыдущему, с заменой **II** на **III** или нагреванием 1 моля **VII** с 2 молями **III** и избытком воды, выход 95%. Алкилзамещ. амиды трихлорметилфосфиновой к-ты получают по общему способу, состоящему в кипячении смеси **I**, C_6H_6 (100 *мл* на каждую 0,1 моля амина) и амина (2,1 моля на 1 моль **I**). Охлажд. смесь насыщают сухим HCl, отфильтровывают хлоргидрат амина и упаривают фильтрат в вакууме. **X** получают из 4,1 моля **VI** на каждый 1 моль **I**. **XI** получают кипячением смеси 4,4 *г* **VII**, 100 *мл* C_6H_6 и 1,0 *г* метилата натрия или обработкой **IX** CH_2N_2 в эфирном р-ре или взаимодействием **IX** с метилсульфатом в щел. р-ре. **XII** получают из 14,6 *г* **VII** и р-ра 2,3 *г* Na в 100 *мл* абс. спирта. Для получения **XIII** смешивают при охлаждении и перемешивании 14,6 *г* **VII** в 100 *мл* эфира и 3,4 *г* CH_2N_2 в эфире, т. кип. 152°/0,5 *мм*. **XIV** получают нагреванием 14,6 *г* **VII** и 11,9 *г* **V** в 200 *мл* C_6H_6. **XV** получают нагреванием 12 *г* **I**, 200 *мл* толуола и 22 *г* **V**. Из 3,2 *г* безводн. гидразина и 14,6 *г* **VII** в диоксане получают **XVI**. **XVII** синтезируют кипячением р-ра 2,0 *г* **XVI** в 100 *мл* ацетона. **XVIII** получают нагреванием смеси 2 *г* **XVI**, 100 *мл* спирта и 22,2 *г* свежеперегнанного бензальдегида и последующей обработкой $NaHSO_3$. **XIX** синтезируют из 23,7 *г* **I**, 150 *мл* пиридина и 42,8 *г* свежеперегнанного **IV**. **XX** получают аналогично **XIX**; необходимый для синтеза *п*-хлор-N-метиланилин синтезируют восстановлением *п*-хлорформанилида при помощи $LiAlH_4$. **XXI** получают взаимодействием 3 *г* **XIX** и 1,2 *г* KOH в спирте. Фильтрат, полученный после отделения **XXI**, обрабатывают углем, подкисляют, концентрируют в вакууме и добавляют 3 *г* **III**. Получают серое твердое в-во, которое, гидролизуясь, образует соединение строения: $[CCl_3P(\ddot{O})(\rightarrow O)NHP(\ddot{O})(\rightarrow O)CCl_3][C_6H_5NH_3]_2$. **XXII** получают из **XX**, также как **XXI** из **XIX**. Е. К.

58113. Использование имидоилфосфатов как промежуточных продуктов в синтезе пирофосфатов. Атертон, Моррисон, Кремлин, Кеннер, Тодд, Уэбб (The use of imidoyl phosphates as intermediates in the synthesis of pyrophosphates. Atherton F. R., Morrison A. L., Cremlyn R. J. W., Kenner G. W., Todd Alexander, Webb R. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 38, 1183—1185 (англ.)

В поисках новых методов синтеза пирофосфатов $(R'O)_2P(O)O(O)P(OR''')_2$ (**I**) найдено, что имидоилфосфаты $(R'O)_2P(O)OC(=NR'')R$ (**II**) с $(R'''O)_2POOH$ (**III**) дают **I**. **II** получают из имидоилхлорида $ClC(=NR'')R$ (**IV**) и соли Ag или органич. основания **III** в CCl_4. **II** ($R'=C_6H_5CH_2$, $R=R''=C_6H_5$) с **III** ($R'''=C_6H_5CH_2$ или $R'''=C_6H_5$) дает **I** ($R'=R'''=C_6H_5$ и $R'=R'''=C_6H_5CH_2$). Из **IV** ($R=C_6H_5$, $R''=CH_3$) и **III** ($R'''=C_6H_5CH_2$) (соль с $(C_2H_5)_3N$) получают **I** ($R'=R'''=C_6H_5CH_2$). При р-ции **II** с **III** при $R''=CH_3$ наблюдается миграция фосфорильной группы от O к N. Это явление наблюдается меньше при $R''=$*втор*-C_4H_9 или C_6H_{11}. Уридиндифосфат получают при бекмановской перегруппировке *п*-нитробензолсульфоксима циклопентанона с солью бензил 2′,3′-O-изопропилиденуридин-5′-фосфата, выход 40%. Кетенимины $R'N=C=CR''_2$ (**V**) ($R'=$*п*-$CH_3C_6H_4$, $R''=C_6H_5$ и $R'=CH_3$, $R''=CH_3SO_2$) легко реагируют с 2 молями **III** в CH_3NO_2. **V** ($R'=$*п*-$CH_3C_6H_4$, $R''=C_6H_5$) с $(C_6H_5CH_2O)(C_6H_5O)POOH$ дает смешанный **I**. В. Г.

58114. Органо-циркониевые соединения. Соно (有機ジルコニウム化合物・園欣彌), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 12, 8—13 (япон.)

Обзор. Библ. 40 назв. И. Л.

58115. О получении арилтитанатов. Ганиц Ф., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 4, 990—993 (русс.; рез. нем.)

См. РЖХим, 1955, 43074.

58116. Новый вариант синтеза 2,3-C^{14}-янтарной кислоты. Биллек (Eine neue Variante der Synthese der 2,3-C^{14}-Bernsteinsäure. Billek G.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 502—505 (нем.)

Описан синтез янтарной-(2,3,-C^{14}) к-ты (**I**) из $C^{14}H_3COOH$ (**II**). Бромированием и этерификацией превращают **II** в этиловый эфир бромуксусной-(2-C^{14}) к-ты, образующий **I** при конденсации с Na-малоновым эфи-

ром. Разработан новый удобный метод получения конц. р-ров II из ее Na-соли путем обработки последней «100%-ной H_3PO_4». К 1,9 *мг* Na-соли II (активность 0,1 *мккюри*) и 1,494 *г* CH_3COONa добавляют 10 *мл* H_3PO_4 (из 6,9 *г* P_2O_5 и 10 *мл* 86%-ной H_3PO_4). Смесь нагревают в вакууме (0,001 *ат*) до 80° (40 мин.) и выдерживают 1 час 20 мин. при 80°; отгоняющуюся II (выход 82%, содержание воды ~ 8%) конденсируют охлаждением жидким воздухом. Для удержания воды 900 *мг* II кипятят (130°, 30 мин.) с 0,73 *мл* $(CH_3CO)_2O$. По охлаждении добавляют 6 *мг* красного P, нагревают смесь до 100°, добавляют бром тремя порциями по 0,6 *мл* (через 20 мин.) и выдерживают смесь 1 час при 130°. Избыточный бром и HBr удаляют пропусканием через р-р тока CO_2 (20 мин., при 50°). Выход бромуксусной-(2-C^{14}) к-ты (III) 100%. Смесь 3,984 *г* III, 30 *мл* абс. спирта и 1 капли конц. H_2SO_4 кипятят 6 час. в аппарате Сокслета, наполненном безводн. $CaSO_4$. Обработкой продукта р-ции Na-малоновым эфиром (из 1,72 *г* Na и 11,4 *г* малонового эф.) по ранее описанному методу (Jorgensen E. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2418) синтезируют I, выход 62% (считая на III), уд. активность 33400 *имп/мг мин.* Л. Б.

58117. **Получение солянокислого этилендиамина-C^{14} из этанола 1-C^{14}. Поплуэлл, Уилкинс** (The preparation of [C^{14}] ethylenediamine dihydrochloride from (1-^{14}C) ethanol. Popplewell D. S., Wilkins R. G.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2521—2522 (англ.)

Солянокислый этилендиамин-C^{14} (I) получен из 1-C^{14}-этанола (II) по схеме: II→этилен 1-C^{14} (III)→ →1,2-дибромэтан-C^{14} (IV) →1,2-дифталимидоэтан-C^{14}→ → I. Дегидратация II проводилась на Al_2O_3 при 360—400° с выходом III 75—80%. III улавливался бромом. Полученный IV переведен в I по методу Габриеля в диметилформамиде (Sheehan, Bolhofer, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2786) с последующей обработкой гидразингидратом, выход I 50—52%, т. пл. пикрата 233°, радиохим. выход 52%. П.

См. также раздел *Промышленный органический синтез* **и рефераты:** Общие методы 59681. Соединения алифатич. 57091, 57886, 57903, 58489, 59158, 59186, 59214, 59232, 59517, 60016, 60018, 60019, 60147; алициклич. 57891, 58502; ароматич. 57092, 57094, 57783, 57787—57789, 57900, 57905, 57909, 58307, 58698, 58714, 58718, 59481, 59518, 59557, 59587; гетероциклич. 57091, 57783, 59520, 59521, 59543, 59553; элементорганич. 60579; с мечеными атомами 57582, 58135, 58698

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

58118. **Превращение бутин-2-диола-1,4 в 2-дезоксирибозу. Фрейзер, Рафейел** (The conversion of but-2-yne-1 : 4-diol into 2-deoxyribose. Fraser M. M., Raphael R. A.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4280—4283 (англ.)

Описан синтез 2-дезоксирибозы (I) с малым выходом. 95 *г* бутин-2-диол-1,4 в C_6H_6 + пиридин бензоилировали C_6H_5COCl в $CHCl_3$ (0—5°); добавлением спирта (—16°) отделен кристаллич. дибензоат, выход 4-бензоилоксибутин-2-ола -1 (II) 61%, т. кип. 117°/8·10^{-5} *мм*, $n^{1?}D$ 1,5510; фенилуретан, т. пл. 120° (из бзл.+ петр. эф.). Действием PBr_3 II превращен в 1-бензоилокси-4-бромбутин-2 (81%), т. кип. 104—106°/8·10^{-5} *мм*, $n^{18}D$ 1,5744, который с Na-малоновым эфиром (100°, 16 час. в толуоле) дал 77% этилового эфира 5-бензоилоксипентин-3-дикарбоновой-(1,1) к-ты (III), т. кип. 142—144°/8·10^{-5} *мм*, $n^{20}D$ 1,5056. Из III с N_2H_4·H_2O (120°) получен дигидразид (IV), выход 68%, т. пл. 145° (из 90%-ного сп.), хорошо растворим в воде. К 10,7 *г* IV в 10%-ной H_2SO_4 + 60 *мл* эфира (—8°) добавлено 15 *г* $NaNO_2$; к эфирному экстракту добавлен спирт, кипячение 4 часа, получен диуретан $HOCH_2C\equiv\equiv CCH_2CH(NHCO_2C_2H_5)_2$ (V), выход 37%, т. пл. 138° (из $CHCl_3$+ CCl_4). Аналогично получено метильное производное, выход 84%, т. пл. 116° (из этилацетата). Гидрированием с Pd/C в этилацетате V превращен в *цис* 5,5-ди-(карбэтоксиамино)-пентен-2-ол-1 (VI), т. пл. 92° (из петр. эф.+ этилацетат). Окислением VI $KMnO_4$ или OsO_4 получен не кристаллизующийся *эритро*-5,5-ди-(карбэтоксиамино)-пентантриол-1,2,3 $HOCH_2$-$CHOHCHOHCH_2CH(NHCO_2C_2H_5)_2$ (VII). Гидролизом VII (100°, 6 мин.) 0,1%-ной H_2SO_4 получен сироп I; выделено 8 *мг* анилида I (из 1,1 *г* VII). Синтезированы также: 4-(тетрагидро-2-пиранилокси)-бутин-2-ол-1, т. пл. 20—24°, т. кип. 142—144°/14 *мм*, 109—111°/0,05 *мм*, $n^{24}D$ 1,4873; 4-бром-1-(тетрагидро-2-пиранилокси)-бутин-2, т. кип. 70°/0,05 *мм*, $n^{24}D$ 1,5246; 4-хлор-1-(тетрагидро-2-пиранилокси)-бутин-2, т. кип. 92—94°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4912; 1-ацетокси-4-хлорбутин-2, т. кип. 98—100°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4720; *транс*-5,5-ди-карбометоксиамино)-пентен-2-ол-1, т. пл. 101—102° (из этилацетата+ + петр. эф.); отвечающее ему эпоксисоединение, т. пл. 122° (из этилацетата); *транс*-1,1-ди-(карбометоксиамино)-пентен-3, т. пл. 123—124° (из CH_3OH + петр. эф.); этиловый эфир 5-ацетоксипентен-3-дикарбоновой-(1,1) к-ты, т. кип. 98—99°/10^{-4} *мм*, $n^{22}D$ 1,4549. В. В.

58119. **Синтезы углеводов из низших сахаров. Часть VIII. Синтез D-идогептулозана из D-ксилозы. Джонс** (The synthesis of sugars from smaller fragments. Part VIII. The synthesis of D-idoheptulosan from D-xylose. Jones J. K. N.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3643—3644, (англ.)

Описан способ получения D-идогептулозана (I) (Pratt и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2210) из D-ксилозы (II) с выходом 10%. Конденсацией II (20 *г*) с нитрометаном (72 *мл*) в CH_3OH (40 *мл*) в присутствии CH_3ONa (6,5 *г* в 140 *мл* CH_3OH) при перемешивании (12 час.) получают дезоксинитрогексит (III). После промывки (эфир, легкий петр. эф.) III конденсирован с параформальдегидом (4 *г*) в водн. р-ре (30 *мл*) в течение 10 мин. После выливания р-ра в смесь 31 *мл* H_2SO_4 и 41 *г* льда, нейтрализации $Ba(OH)_2$ и выпаривания до 250 *мл*, хроматографированием на бумаге (бутанол-этанол-вода, 40 : 11 : 19) открыты ксилоза, гексоза, гептулоза, галактоза и кетогексоза. Окислением Br_2 (48 час.) с последующим нагреванием (100°, 1 час. после удаления избытка Br_2 продувкой воздухом) D-идогептулоза (IV) превращена в равновесную смесь IV и I, смесь очищена от HBr и альдоновых к-т(амберлит IR-4B)и от Na· (амберлит IR-120). Нейтр. р-р выпарен и фракционирован на колонке с гидроцеллюлозой (подвижная фаза бутанол-вода, 1 : 1) на 4 фракции: 1) гептулозу; 2) I, выделенный растиранием сиропа с CH_3OH, выход 2 *г*, т. пл. 174° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ — 42° (*с* 2,1; вода); 3) D-сорбозу, 0,9 *г*; 4) сироп, вероятно, IV. Часть VII, РЖХимБх, 1956 1207. Г. К.

58120. **D-(+)-апиоза из однодольного растения** ***Posidonia australis.*** **Белл, Ишервуд, Хардуик** (D-(+)-Apiose from the monocotyledon Posidonia australis. Bell D. J., Isherwood F. A., Hardwick Nancy E.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3702—3706 (англ.)

В результате кислотного гидролиза (0,4 н. H_2SO_4, 100°, 1 час) листьев и волокон *Posidonia australis* (сем. *Potamogetonaceae*) выделена D-(+)-апиоза (I); вновь получены ее 2,5-дихлорфенилозазон, т. пл. 188,5—190,5° (из разб. сп.), и диизопропилиденовое производное, т. пл. 81—83° (из воды), $[\alpha]^{1?}D$ + 56,4° (*с* 3,2, сп.), имеющее, вероятно, строение 1,2; 3,5-

диизопропилиден-D-апио (D или L)-фуранозы. Предполагается, что устойчивость к гниению волокон *P. australis* объясняется антибиотич. действием производных I. Рассмотрена асимметрия фуранозной формы I и предложена номенклатура для ее изомеров и производных, учитывающая конфигурацию $C_{(1)}$, $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ И. Л.

58121. **Оценка метода окисления периодатом для структурного анализа декстранов. Ранкин, Джинс** (Evaluation of the periodate oxidation method for structural analysis of dextrans. Rankin John C., Jeanes Allene), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4435—4441 (англ.)

На примере декстранов (Д) из более 100 линий, 5 родов микроорганизмов установлено, что метод окисления периодатом пригоден для быстрого структурного анализа Д, а также расширен применением его к бактериальным леванам. Точность оценки кол-ва 1,6-связей (по кол-ву HCOOH) до 99%, кол-ва 1,4- и 1,3-связей (по кол-ву восстановленного $NaJO_4$) 95—98%. D с высоким содержанием 1,4-связей окисляются более глубоко. Наличие ветвления цепей этим методом не выявляется. 0,1 *г* Д растворяют в 50 *мл* дистилл. воды, в некоторых случаях с автоклавированием (30 мин., 1,1 *ат*), добавляют на 1 моль ангидропиранозных единиц 3 моля $NaJO_4$ и ведут окисление 72—96 час. ранее описанным методом (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2655). D, нерастворимые в воде, окисляют также (192 часа) в суспензии (вода без CO_2). В. З.

58122. **Расщепление 1-C^{14}-D-глюкозы до триозоредуктона, содержащего C^{14}. Бауэр, Тид** (Degradation of D-glucose-1-C^{14} to triose-reductone-C^{14}. Bauer H. F., Teed Carol), Canad. J. Chem. 1955, **33**, № 12, 1824—1828 (англ.)

Исследована р-ция щел. расщепления D-глюкозы (I) с образованием триозо-редуктона (II). К р-ру 25 *г* 1-C^{14}-I, 13,5 *г* Pb-ацетата, 3 *мг* KCN и 50 *мг* Cu-ацетата в 375 *мл* воды (92°, в токе N_2) прибавлено 8,5 *г* NaOH в 25 *мл* воды, смесь подкислена CH_3COOH; Pb-соль II разложена в сухом ацетоне 85%-ной H_3PO_4 при ~20°, фильтрат упарен в вакууме, охлажден (—15°), кристаллы возогнаны в вакууме (0,005 *мм*), выход II 0,85 *г*, т. пл. 153°. Из 1000 *г* I по сходной методике получено 32—35 *г* II. В продуктах р-ции глицерин не обнаружен. Радиоактивность (*a*) II немного (но не вдвое) выше, чем *a* I; отсюда подсчитано, что 52,6—55,1% II образуется за счет 1,2,3-C-атомов I, а остальная часть — за счет 4,5,6-C-атомов I. Очевидно, II является вторичным продуктом превращения триоз, образующихся из I, возможно, через их ендиолы. В. В.

58123. **Доказательство строения глюкозазона. Мештер** (A glükoszazon szerkezetének bizonyìtasa. Mester Làszló), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 1—2, 201—212 (венг.)

Подтверждается, что в молекуле D-глюкозазона (I) имеется внутрикомплексный шестичленный цикл, обладающий квазиароматич. характером (см. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, М., Изд-во ин. лит-ры, 1949, стр. 314). I и используемый в качестве модельного соединения с внутрикомплексным циклом фенилгидразон хинолин-2-альдегида (II) не сочетаются в пиридине с $C_6H_5N_2Cl$, но сочетаются в спиртовощел. среде, где происходит ослабление внутрикомплексной связи. В этих условиях образуются соответственно фенилгидразон N,N′-дифенилформазил-(D-арaботетраоксибутил)-кетона (III) и N,N′-дифенил-C-хинолил-2-формазан (IV). Сходство УФ-спектров III, тетраацетильного производного III (V) и фенилгидразона N,N′-дифенилформазилметилкетона, имеющих $\lambda_{макс}$ при одинаковых значениях длин волн (335 и 410 *мμ*) и их отличие от УФ-спектра формазана D-глюкозы ($\lambda_{макс}$ при 255 и 425 *мμ*) подтверждает ациклич. строение I (отсутствие кислородного мостика); приводятся УФ-спектры. Наличие в I внутрикомплексной связи подтверждается сходством УФ-спектров I ($\lambda_{макс}$ 256, 310 и 396 *мμ*) и моно-N-метилглюкозазона (смешанного озазона А) ($\lambda_{макс}$ 258, 305 и 390 *мμ*) и их отличием от УФ-спектра метилфенилгидразона глюкозы ($\lambda_{макс}$ 264 и 255 *мμ*). Из 0,19 *г* II в 50 *мл* CH_3OH + 0,2 *г* NaOH и диазораствора из 0,11 *г* анилина получают (15 мин., —5°) IV, выход 0,05 *г*, т. пл. 150—151° (из бутанола). Из 7,2 *г* I в 216 *мл* 2 н. р-ра NaOH в спирте и диазораствора из 3 *г* анилина получают (15 мин., —5°) III, выход 1,42 *г*, т. пл. 204—205° (дважды из абс. сп.-пиридина, затем из *изо*-C_3H_7OH-диоксана). V (из III и $(CH_3CO)_2O$), в пиридине, т. пл. 160—161° (из асб. сп.). I не изменяется под действием (3 часа) 2 н. р-ра KOH в спирте. Г. В.

58124. **О строении так называемых смешанного А и смешанного В озазонов. Мештер, Майор** (Az úgynevezett kevert A és kevert B oszazonok szerkezetéről. Mester László, Major Ádám), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 1—2, 213—216 (венг.)

При помощи формазановой р-ции озазонов (см. пред. реф.) установлено, что смешанный озазон А(I) имеет строение 1-метилфенил-2-фенилглюкозазона РЖХим, 1955, 9557, а смешанный озазон В (II) является D-глюкозазоном (III), загрязненным I. В среде спирт. KOH I не реагирует с $C_6H_5N_2Cl$ с образованием формазана, что доказывает отсутствие свободного иминного H-атома в фенилгидразонном остатке при C-атоме I. Для I предложено строение с внутрикомплексной водородной связью, наличие которой подтверждается сходством УФ-спектра I с УФ-спектром III и резким отличием от УФ-спектра метилфенилглюкозазона, неспособного к замыканию такого цикла. II в среде 2 н. спирт. р-ра KOH при —5° сочетается с $C_6H_5N_2Cl$ с образованием формазана, идентичного с формазаном, полученным из III. Повторная перекристаллизация II из 60%-ного спирта дает III. И. А.

58125. **Строение ангидроглюкозазона Дильса. Мештер, Майор** (A Diels-féle anhidro-glükoszazon szerkezetéről. Mester László, Major Ádám), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 1-2, 217—222 (венг.)

Ангидроглюкозазон Дильса (I) не сочетается с диазотированным анилином в пиридине, но сочетается в спиртово-щел. среде с образованием фенилгидразона N,N′-дифенилформазил-(D-рибо-1,4-ангидро-2,3-диоксибутил)-кетона (II). Это подтверждает правильность ф-лы $OCH_2CH(OH)CH(OH)CHC(=NNHC_6H_5)CH=$ $=NNHC_6H_5$, предложенной ранее (см. Hardegger E., Schreier E., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 232) для I и говорит в пользу существования в молекуле I такого же внутрикомплексного шестичленного цикла, как в D-глюкозазоне (III) (см. РЖХим, 1956, 58123). О том же свидетельствует сходство УФ-спектров II, O,O-диацетильного производного II (IV) ($\lambda_{макс}$ соответственно при 335; 405 и 340; 405 *мμ*) и фенилгидразона N,N′-дифенилформазилметилкетона и их отличие от УФ-спектра III; приводятся УФ-спектры. Из 3,4 *г* I в 34 *мл* пиридина + 34 *мл* спирта + 60 *мл* 8%-ного р-ра NaOH и диазораствора из 1,5 *г* анилина (встряхивание 15 мин., —5°, выливание в воду) получают II, выход 1,2 *г*, т. пл. 182—183° (из пиридина-бутанола; 1 : 9), IV (из II и $(CH_3CO)_2O$ в пиридине), т. пл. 169—170° (из бутанола). Г. В.

58126. **О природной и синтетической амилозе. Хуземан** (Über natürliche und synthetische Amylose. Husemann E.), Stärke, 1954, **6**, № 1, 2—5 (нем).

При гомог. ацетилировании амилозы (А) в формамиде при низкой т-ре происходит расщепление молекул полимера. При хранении и в водн. р-рах молекулы А сжимаются. Природная А находится в крахмальном зерне в растянутой форме. Во время образования синтетич. А происходит сжатие молекул и уменьшение растворимости. Степень полимеризации природной А ~6000 (мол. в. ~ 1 млн.), ферментативно-синтетич. А 100—200. З. Н.

58127. Метиленовые производные L-рамнозы. **Андрюс, Хаф, Джонс** (Methylene derivatives of L-Rhamnose. Andrews P., Hough L., Jones J. K. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 125—130 (англ.)

L-рамноза (**I**) с параформальдегидом (**II**) и формалином (**III**) в присутствии минер. к-т дает 5 различных кристаллич. метиленовых производных. К р-ру 20 *г* гидрата **I** в 10 *мл* воды прибавляют 5 капель H_2SO_4 и 30 *г* **II**, нагревают в закрытой склянке (100°, 2 часа), охлаждают, разбавляют до 50 *мл*, нейтрализуют $BaCO_3$, извлекают $CHCl_3$ (2×50 *мл*) и получают 0,5 *г* сиропа (**IV**); дальнейшим извлечением $CHCl_3$ (18 час.) получают 7,2 *г* сиропа (**V**) (водн. фаза содержит только **I**). К р-ру 20 *г* гидрата **I** в 40 *мл* 40%-ного **III** прибавляют 40 *мл* конц. HCl, нагревают 30 мин. (100°), обрабатывают после охлаждения последовательно $PbCO_3$, H_2S, Ag_2CO_3, снова H_2S, фильтруют после каждой операции; извлекают $CHCl_3$ (18 час.), выпаривают экстракт в вакууме, получают темнокоричневый сироп (6,9 *г*); растворяют его в воде, взбалтывают с $CHCl_3$ (3 × 50 *мл*); выпариванием водн. слоя получают 5,3 *г* коричневого сиропа (**VI**), из $CHCl_3$—1,6 *г* сиропа (**VII**). **IV** при обработке спиртом дает 1,2; 3,5-диметилен-L-рамнофуранозу (**VIII**) (0,4 *г*), т. пл. 100° (из сп.), $[\alpha]^{20} D + 3°$ (*c* 2,3; вода),—27° (*c* 2,5; CH_3OH); при гидролизе 0,1 *н.* H_2SO_4 (100°, 1,5 часа) образует **I** и 3,5-метилен-L-рамнозу (**IX**), т. пл., 146° $[\alpha] D$—60° (*c* 0,5), R_g 0,67. Последняя порция кристаллов из **IV**, очевидно, является диметиленоксиметилен-L-рамнозой (**X**) (30 *мг*), т. пл. 144—146°, $[\alpha] D$ +3 (*c* 0,6), при гидролизе (0,1 н. H_2SO_4, 100°, 30 мин.) дает **I** и в-во с R_g 0,74. **V** содержит CH_2O и в-ва с R_g 0,8-0,95; 0,67; 0,41 (**I**). Эта смесь (7 *г*) хроматографирована на колонке (25 × 5 *см*) с порошком гидроцеллюлозы; при вымывании смесью петр. эфира с *н*-бутанолом (70 : 30→→40 : 60) получены 6 фракций; из 5 выделены: 3,4-диметиленокси-β-L-рамноза (**XI**) (2 *г*), т. пл. 132—133°, $[\alpha] D + 31°$ (10 мин.)→ + 14° (24 часа, пост., *c* 1,6), R_g 0,89, гидролизуется полностью 0,01 н. H_2SO_4 (100°; 9 час.), и 2,3-диметиленокси-α-L-рамноза (**XII**) (0,3 *г*), т. пл. 143—144°, $[\alpha] D$ +65° (5 мин.)→ + 72° (18 час., пост., *c* 1,1), R_g 0,84. Из шестой фракции выделена **IX** (0,4 *г*). После окисления **XI** $NaJO_4$ и гидролиза продукта р-ции к-той получена 5-дезокси-L-арабиноза, сироп, $[\alpha] D$—3° (*c* 3,4), R_g 0,68, которая при окислении Br_2 дала 5-дезокси-L-арабоно-γ-лактон, т. пл. 125° (из хлф.), $[\alpha] D$—39° (начальная величина) → —34° (7 дней, *c* 0,7). Метилирование **XI** (400 *мг*) $CH_3J + Ag_2O$ в ацетоне дает метил-3,4-диметиленокси-2-метил-L-рамнозид (400 *мг*), т. пл. 121° (из эф.), $[\alpha] D + 88°$ (*c* 1,2), гидролиз 1 н. H_2SO_4 (100°, 3 часа) приводит к 2-метил-L-рамнозе (**XIII**), сироп, $[\alpha] D + 24°$ (*c* 3,8), R_g 0,66; при кипячении **XIII** с $C_6H_5NH_2$ в спирте (1 час) образуется N-фенил-2-метил-α-рамнозиламин (**XIV**), т. пл. 152°, $[\alpha] D + 43°$ (начальн., *c* 0,9; C_5H_5N), **XIII** при окислении Br_2 дает 2-метил-L-рамноно-γ-лактон, т. пл 116—117° (из хлф.), т. размягч. 114°, $[\alpha] D$—62° (начальная) → —64° (117 час., *c* 1,2); при обработке CH_3-OH-NH_3 дает амид 2-метил-L-рамноновой к-ты, т. пл. 117—118° (из ацетона-петр. эф.); р-ция Веермана отрицательна. 500 *мг* **XI** в 10 *мл* воды восстановлены 150 *мг* $NaBH_4$ в 10 *мл* воды; через 18 час. нейтрализуют 0,2 н. H_2SO_4, выпаривают, извлекают кипящим $CHCl_3$; выход 3,4-диметиленокси-L-рамнита (**XV**) 380 *мг*, т. пл. 119° (из хлф.), $[\alpha] D + 9,4°$ (*c* 1,2), R_g 0,67; при гидролизе дает L-рамнит, т. пл. 124—125° (из ацетона), $[\alpha] D$—11° (*c* 0,7). Трехкратным метилированием **XV** по Пурди получен 3,4-диметиленокси-1,2,5-триметил-L-рамнит, сироп; при гидролизе переходит в 1, 2, 5-триметил-L-рамнит, сироп, $[\alpha] D + 29°$ (*c* 1,5); 1 моль последнего требует для окисления 1,03 моля $NaJO_4$. **XII** при однократном метилировании по Пурди дает метил-2,3-диметиленокси-β-L-рамнозид, т. пл. 155° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha] D + 129°$ (*c* 1,2); при гидролизе получают только **I**. Двукратное метилирование этого рамнозида приводит к метил-2,3-диметиленокси-4-метил-β-L-рамнозиду, т. пл. 137° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha] D + 115°$ (*c* 1,0), гидролиз которого 1 н. H_2SO_4 (100°, 3 часа) дает 4-метил-L-рамнозу, $[\alpha]^{20} D + 26°$ (*c* 1), R_g 0,65, охарактеризована в виде 4-метил-L-рамноно-δ-лактона, т. пл. 80—81 (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha] D$—140° (нач.)→—112° (18 час., пост., *c* 0,5). 170 *мг* **IX** в 5 *мл* ацетона метилируют по Пурди, полученный сироп (140 *мг*) гидролизуют 1 н. H_2SO_4 (100°, 1 час), получают **XIII** (90 *мг*), $[\alpha] D + 26°$ (*c* 1,8), R_g 0,66; дает с $C_6H_5NH_2$ **XIV**. При окислении **IX** Br_2 получают только L-рамноно-γ-лактон; окислением HgO (3 *г* 100°, 8 час.) из 20 *мг* **IX** получен лактон (12 *мг*), т. пл. 164—167° (после спекания при 150°), $[\alpha] D$—31° (нач.)→—35° (44 часа, *c* 0,6), R_g 0,68. Маточный р-р **V** после выделения **XI** и **XII** содержит в-ва с R_g ~0,9 (главная часть) и R_g 0,75 (следы); медленно кристаллизуется, давая **I**; остаток метилируют по Пурди, затем гидролизуют 1 н. H_2SO_4 (100°, 3 часа) и выпаривают; кипящим циклогексаном извлекают 0,5 *г* 5-метил-2,3-метилен-β-L-рамнозы (**XVI**), т. пл. 77—79° (из циклогексана), $[\alpha] D + 6,4°$ → + 4,5° (46 час., *c* 1,4) R_g 0,98; остаток содержит **XIII**. Из **VII** получают немного **VIII** (затравка), а после частичного гидролиза — в большом кол-ве в-во с R_g 0,92. **VI** (4,6 *г*) при разделении на колонке с гидроцеллюлозой (28 × 4 *см*) со смесью C_6H_6-спирт (начиная с 5% спирта), наполовину насыщ. водой, дает **I** (0,5 *г*), **IX** (0,35 *г*), сироп (**XVII**) (2,5 *г*), R_g 0,92, $[\alpha] D + 21°$ (*c* 1) и сироп (1,2 *г*), содержащий главным образом в-во с R_g 0,92 и дальше не исследованный. **XVII** (250 *мг*) метилируют по Пурди, после гидролиза (1 час) извлекают эфиром; водн. р-р содержит **XIII**. Из эфирного экстракта получают 130 *мг* **XVI**, которая даже при длительном нагревании с 1 н. H_2SO_4 не теряет CH_2-группу; окисление **XVI** Br_2 (3 дня) приводит к 5-метил-L-рамноно-γ-лактону, т. пл. 164—166°, $[\alpha] D$—36° (*c* 0,6). Уд. вращение, где нет особых указаний, определялось в воде (20°). Р-рителем при хроматографировании на бумаге служила смесь *н*-бутанол-спирт-вода (40 : 10 : 19). R_g — скорость движения по отношению к тетраметил-D-глюкопиранозе. В. З.

58128. О тиосемикарбазонах, содержащих остатки D-глюкозы, и их биологической активности. **Кампп, Михель** (Über D-Glucose-Derivate von Thiosemicarbazonen und ihre biologische Wirksamkeit. Kamp Franz-Peter, van de, Micheel Fritz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 133—140 (нем.)

Синтезирован ряд тиосемикарбазонов ароматич. альдегидов, содержащих остатки глюкозы в ядре ароматич. альдегида либо в тиосемикарбазидной части, либо в обеих указанных частях молекулы. Глюкозиды по условиям получения принадлежат к β-ряду. В кипящий р-р 150 *г* ацетобром-D-глюкозы в 750 *мл* абс. толуола вводят за 30 мин. 100 *г* AgCNS, кипятят 1,5

часа, выход 1-изотиоцианата 2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозы (**I**) 74%, т. пл. 114° (из хлф. + петр. эф.). Из **I** и $N_2H_4 \cdot H_2O$ в диоксане или пиридине получают 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)- тиосемикарбазид (**II**), выход 85%, т. пл. 170° (из CH_3OH), [α] *D*+29° (*c* 1, 2; хлф.). К 16,5 *г* 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозидокси)-бензальдегида (**III**) в 250 *мл* горячего спирта прибавляют р-р 3,5 *г* тиосемикарбазида (ТСК) в горячей воде и 3 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 10 мин., выход тиосемикарбазона 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозидокси)-бензальдегида (**IV**) 93%, т. пл. 146° (из CH_3OH), [α] *D*—15,5° (*c* 0,9 хлф.); 17 *г* **IV** взбалтывают 5 час. в 200 *мл* абс. CH_3OH с 10 *мл* 1%-ного р-ра CH_3ONa, выход тиосемикарбазона 4-(β-D-глюкозидокси)-бензальдегида (**V**) 87%, т. пл. 212° (разл., из воды), [α] *D*—61° (*c* 0,9; HCON $(CH_3)_2$ (ДМФА)—вода, 1 : 1), растворимость в воде при ~20° 1,2%. Из 12 *г* 4-аминобензальдегида (АБА) и 30 *г* **I** в 300 *мл* C_5H_5N или диоксана (2 часа, 100°) получают неочищ. 4-(2,3,4,6-тетраацетил-1-тиоуреидо-β-D-глюкозил)-бензальдегид (**VI**), который действием ТСК + CH_3COOH (кипячение 10 мин.) переводят в тиосемикарбазон (**VII**), выход 48% (на **I**), т. пл. 165° (из сп.), [α] *D*—73° (*c* 0,9; хлф.) **VII** получен также с выходом 84% из **I** и тиосемикарбазона АБА (в C_5H_5N или диоксане, нагревание 1 час.). При дезацетилировании (как для **IV**) **VII** дает тиосемикарбазон 4-(1-тиоуреидо-β-D-глюкозил)-бензальдегида (**VIII**), выход 83%, т. пл. 175° (из воды), [α] *D*—43° (*c* 0,75; ДМФА-вода; 1 : 1). Из 25 *г* **II** и 9 *г* $(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ в 400 *мл* спирта +10 *мл* CH_3COOH (кипячение, 3 часа) образуется 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-диметиламинобензальдегида, выход 88%, т. пл. 195° (из сп.), [α] *D*—107° (*c* 1; хлф); продукт дезацетилирования — 4-(β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-диметиламинобензальдегида (**IX**), выход 91%, т. пл. 207° (из теплой разб. HCl + р-р NH_4OH или CH_3COONa, разл.), [α] *D* +56° (*c* 1,2; ДМФА—вода; 1 : 1); растворимость в воде 0,135%. По тем же методам получают: 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-ацетаминобензальдегида, выход 88%, т. пл. 191° (из 85%-ного сп.), [α] *D*—96° (*c* 1; хлф.) и из него 4-(β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-ацетаминобензальдегида (**X**), выход 90%, т. пл. 215° (разл. из воды или CH_3OH), [α] *D*—43° (*c* 0,8; ДМФА — вода; 1 : 1); растворимость в воде 0,11%; 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-нитробензальдегида (**XI**), выход 89%, т. пл. 207° (из сп., разл.), [α] *D*—114° (*c* 1; хлф.), из него 4-(β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-нитробензальдегида (**XII**), выход 86%, т. пл. 202° (из 80%-ного CH_3OH, разл.), [α] *D*+31° (*c* 0,9. ДМФА — вода; 1 : 1); 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-оксибензальдегида, выход 74%, т. пл. 210° (из сп., разл.), [α] *D*—81° (*c* 0,8; хлф.), из него — 4-(β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-оксибензальдегида (**XIII**), выход 85%, т. пл. 218° (разл. из воды,), [α] *D*+37° (*c* 0,9; ДМФА — вода; 1 : 1). Из **II** и **III** изготовлен 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозидоксибензальдегида, выход 92%, т. пл. 212° (из CH_3OH, разл.), [α] *D*— 65° (*c* 0,8; хлф.), и из него—4-(β-D-глюкозил-тиосемикарбазон 4-(β-D-глюкозидокси)-бензальдегида (**XIV**), выход 89%, т. пл. 193° (из сп., разл.), [α] *D*—39° (*c* 1; вода). Р-р 20 *г* **XI** в 250 *мл* C_6H_6 и 100 *мл* лед. CH_3COOH + 100 *г* активного Fe, кипятят 3 часа и прибавляют по каплям 20 *мл* воды, получают 4-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-аминобензальдегида (**XV**), выход 77%, т. пл. 185° (из сп.), [α] *D*—95° (*c* 0,8, хлф.), и из него 4-(β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-аминобензальдегида (**XVI**), выход 88%, т. пл. 228° (разл., как **IX**), [α] *D*+98° (*c* 0,8; ДМФА).). Из **VI** и **II** (аналогично ацетату **IX**) получают 4-(2, 3, 4, 6-тетраацетил-β-D-глюкозил)-тиосемикарбазон 4-(2,3,4,6-тетраацетил-1-тиоуреидо - β -D-глюкозил)-бензальдегида (**XVII**), выход 53% (на **I**), т. пл. 162° (из CH_3OH), [α] *D*—90° (*c* 08; хлф.), он же синтезирован действием **I** на **XV**, выход 77%. Омыление **XVII** приводит к 4-(β-D-глюкозил)-тиосемикарбазону 4-(1-тиоуреидо-β-D-глюкозил)-бензальдегида, выход 82%, т. пл. 182° (из воды или 95%-ного CH_3OH), [α] D+80° (*c* 0,9; ДМФА). По туберкулостатич. действию **VIII** и **V** близки к контебену (тиосемикарбазону 4-ацетиламинобензальдегида), **XII** — в 10 раз, а **IX**, **X**, **XIII**, **XIV** и **XVI** —в 100 раз менее активны. На другие виды патогенных бактерий эти в-ва не действуют. В. З.

58129. Синтез и свойства D-эритрозо-4-фосфата. **Баллу, Фишер, Мак-Доналд** (The synthesis and properties of D-erythrose 4-phosphate. Ballou Clinton E., Fischer Hermann O. L., MacDonald D. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5967—5970 (англ.)

Синтезирован D-эритрозо-4-фосфат (**I**), принимаемый в качестве промежуточного в-ва при ферментативных превращениях углеводов. Диэтилмеркапталь D-арабинозы окислен надпропионовой к-той в смесь сульфонов; действием NH_4OH получена неочищ. D-эритроза (выход 58%), которая превращена в диэтилмеркапталь 4-тритил-2,3-диацетил-D-эритрозы (**II**), выход 32%, т. пл. 105—106° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}$ *D* + 3,7° (*c* 4; хлф); **II** получен также из 4,6-этилиден-D-глюкозы, выход 45%. При дезацетилировании **II** Ва-метилатом в CH_3OH образуется диэтилмеркапталь-4-тритил-D-эритрозы (**III**) выход 83%, т. пл. 75—76° (из петр. эф), $[\alpha]^{25}$ *D*— 8,2° (*c*1,7; CH_3OH). Обработкой реакционной смеси (без выделения **III**) HgO + $HgCl_2$ в CH_3OH с последующим ацетилированием получен диметилацеталь 4-тритил-2.3-ди-ацетил-D-эритрозы (**IV**), выход 79%, т. пл. 99—101° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D*+10,8° (*c* 2,4; хлф.). **IV** превращен в дибензоат $CHOCH_3)_2(CHOCOC_6H_5)_2CH_2OC(C_6H_5)_3$ (**V**), выход 93%, т. пл. 122—124° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* + 18,3° (*c* 3; хлф.). 3 *г* **V** гидрировались в 100 *мл* абс спирта с 5%-ным Pd/C 16 час., спирт удален, добавлено 10 *мл* пиридина и 2,5 *г* $(C_6H_5O)_2POCl$, через 18 час. (0—5°) пиридин удален, продукт извлечен $CHCl_3$ и гидрирован в 250 *мл* абс. спирта с 1 *г* PtO_2 (10 час.), продукт омылен 30 *мл* 1 н. NaOH (~20°, 18 час.) спирт удален, остаток переведен в 100 *мл* воды, эфиром извлечены примеси, добавлен циклогексиламин до pH 9, р-р сконцентрирован при добавлении абс. спирта и эфира, получена циклогексиламиновая соль диметилацеталя D-эритрозо-4-фосфата (**VI**), выход 31%, т. пл. 160—165°, $[\alpha]^{25}$ *D*0 ± 0,2° (*c* 5; вода). 0,1 *г* **VI** в 5 *мл* воды после обработки на катионите за 18 час. при 40° дают 90% **I** (в р-ре, по анализу на альдегид), [α] *D* 0 ± 1°. С 1 н. H_2SO_4 (100°, 20 мин.) отщепляется 50% H_3PO_4; с 1 н. NaOH расщепление идет уже при ~20°. Восстановлением **I** $NaBH_4$ получен 4-фосфат D-эритрита в виде кристаллич. соли с циклогексиламином (из абс. спирта). Из смеси **I** и фосфата диоксиацетона в присутствии кристаллич. альдолазы (из мускулов кролика) быстро образуется, повидимому, дифосфат седогептулозы. В. В.

58130. Синтез и свойства некоторых гликозидов. **Джермин** (The synthesis and properties of some glycosides. Jermyn M. A.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 3, 403—408 (англ.)

Описаны синтез и свойства ряда арилгликозидов и их ацетатов методом Хельфериха, видоизмененным автором (см. РЖХим, 1955, 23817). Ацетаты каталитически дезацетилированы Na в спирте. Многие ортозамещ. фенолы не реагируют в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (**I**) при 100—140°. Нитро- и полииодсоединения реагируют только в присутствии $ZnCl_2$ (**II**) при высоких т-рах, давая смесь α- и β-аномеров.

Получены глюкозиды (Г) и маннозиды (М) (приводятся т. пл. в°С, $[\alpha]^{20}$ *D*, *c*, р-ритель; для ацетатов, кроме того т-ра р-ции, катализатор, выход при получасовой продолжительности р-ции): *п*-нитрофенил-α-D-М, 174, 144,5, 0,2, вода, его тетраацетат, 154, 207; 4, хлф., 160, II, 72; тетраацетат карбометоксифенил-α-D-Г, 131—132, 155, 4; хлф., 140, II, 16; *м*-метоксифенил-β-D-Г, 157; — 69,8, 1, вода, его тетраацетат, 127—128; —19,4, хлф., 100, I, 29; *п*-иодфенил-β-D-Г, 180—181, —58, 1, вода; его тетраацетат, 143—144, —13,1,4 хлф., 120, I, 48; тетраацетат *п*-иодфенил-α-D-глюкозида, иглы, 105—106, 32,4, 2, хлф., 120, I, 2,5 (одновременно с β-аномером); 2,4-дииод-6-метилфенил-β-D-глюкозид, иглы, 219 (из сп.), —12,5, 1, сп., его тетраацетат, 218,—20,2, 4, хлф., 140, II, 8; 1-метил-2-нафтил-β-D-Г, 199—201, —64,0,2, вода, его тетраацетат, 159—160,—34,6, 4, хлф , 100°, I, 19; тетраацетат 2,4,6-трииодфенил-α-D-Г (дезацетилировать не удалось), 180, 95, 2; хлф., 140, II, 5,5; иодфенил-β-D-Г, 156,—48,5, I, вода, его тетраацетат, 154-155,—48,2, 4, хлф., 120, I, 16; 2-нафтил-β-D-Г,183,—88, I, вода; тетраацетат-3-карбокси-2-нафтил-β-D-Г, желтые иглы, 188—189 (из этилацетата), —60, 1,5, хлф., 120, I, 17. Приведены данные об образовании α- и β-аномеров Г из ряда фенолов и нафтолов. Ацетаты крист. из спирта, Г — из воды. В. З.

58131. О природе оксифлоридзина-1 (5-глюкозида 1,3,4,5-тетраоксибензола). Нейман, Леонгр, Лаволле (Sur la nature de l'oxyphloridzoside-1, glucoside-5 du tétrahydroxy-1,3,4,5 benzène. Neumann Joseph, Lehongre Geneviève, m-lle, Lavollay Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 2, 265—267 (франц.)

Установлено строение оксифлоридзина-1 (I) — продукта окисления флоридзина H_2O_2 при pH 9,1 в р-ре соды (1 час); р-р подкислен, эфиром извлечена флоретиновая к-та (83%), остаток упарен, I извлечен абс. спиртом, выход 80%, При гидролизе 10%-ной H_2SO_4 I дает глюкозу и 1,3,4,5-тетраоксибензол; ацетат I, т. пл. 161° (из этилацетата). В. В.

58132. Гидролиз гликозидов и циклических ацеталей. Ричардс (Hydrolysis of glycosides and cyclic acetals. Richards G. N.), Chemistry and Industry, 1955, № 9, 228 (англ.)

Циклические ацетали сахаров гидролизуются труднее, чем ацетали 2-дезоксисахаров (такие же отношения известны для гликозидов), напр., 0,05 *М* р-р метил-4,6-бензилиден-α-D-глюкозида в 0,004 н. HCl в спирте достигает постоянства α при 100° за 1,5 часа, а метил-4,6-бензилиден-3-дезокси-α-D-глюкозида в тех же условиях за 12 мин. Это явление объясняется ненормальной устойчивостью гликозидов по отношению к к-там, обусловленной присутствием оксониевых производных гидроксильных групп в кислом р-ре, которые препятствуют приближению H_3O^+ к ацетальному кислороду и образованию оксониевого иона, рассматриваемого как промежуточный продукт при гидролизе. Этот эффект более заметен, чем следовало ожидать, если бы он был вызван только внутримолекулярным смещением электронов. Особенно сильно сказывается отсутствие OH у $C_{(2)}$; в меньшей степени в других частях молекулы; напр., для 0,25 *М* р-ров в 1 н. H_2SO_4 при 100° **K** гидролиза (мин.$^{-1}$) для метил-α-D-глюкопиранозида, маннопиранозида и их 3-дезоксипроизводных соответственно: $2,3 \cdot 10^{-3}$; $4,85 \cdot 10^{-3}$; $1,7 \cdot 10^{-2}$; $2,65 \cdot 10^{-2}$. Если вместо OH в гликозид вводится другая нуклеофильная группа (напр., галоид), снова обнаруживается ненормальная устойчивость гликозида к гидролизу. В. З.

58133. Строение линоцинамарина. Клостерман, Смит, Кладжетт (The constitution of linocinnamarin. Klosterman Harold J., Smith F., Clagett C. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 420—421 (англ.)

Выделенный ранее из семян льна кристаллич. глюкозид $C_{16}H_{20}O_8$ (см. РЖХим, 1955, 29066) назван линоцинамарином (I) и является метиловым эфиром 4-(β-D-глюкопиранозидо)-оксикоричной к-ты. 15 *г* аморфного экстракта семян в смеси 1,4-диоксана и CH_3OH (1 : 1) обработаны CH_3ONa (12 час.), р-р упарен, остаток растворен в 50 *мл* CH_3OH, влит в 200 *мл* эфира, р-р упарен до сиропа, при добавлении 10 *мл* лед. воды выделен моногидрат I, выход 0,75 *г*, $[\alpha]^{27}$ *D*—70° (*c* 1; CH_3OH); безводн. I, т. пл. 167° (из абс. CH_3OH), $[\alpha]^{27}$ *D*—73° (*c* 1; CH_3OH). Гидрированием I в CH_3OH со скелетным Ni (∼20°, 12 *ат*) получен сироп, повидимому, дигидро-I. При его гидролизе выделена 4-оксидигидрокоричная к-та. Озонированием I с последующим действием Zn-пыли и гидролизом получен 4-оксибензальдегид. При метанолизе I образуется метиловый эфир 4-оксикоричной к-ты (II). Тетраацетат I (ТА) синтезирован из 3 *г* II, 30 *г* ацетобромглюкозы, 16 *г* Ag_2O и 30 *мл* хинолина, выход 8,5 *г*, диморфный, т. пл. 138° (быстрое нагревание), 140° (медленное нагревание), 166° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}$ *D*—18,3° (*c* 6; хлф.). При дезацетилировании 2 *г* ТА получено 1,2 *г* моногидрата I. 1,6 *г* ТА гидрировано в CH_3OH со скелетным Ni (∼20°, 20 *ат*), получен тетраацетилдигидро-I, выход 1,5 *г*, т. пл. 112°, $[\alpha]^{26}$ *D*—23° (*c* 3,5; CH_3OH), $[\alpha]^{26}$ *D*—15° (*c* 5; хлф.). Приведены данные УФ-спектра I. А. Л.

58134. Дезоксирибонуклеозиды и родственные соединения. Часть V. Циклотимидины и другие производные тимидина. Конфигурация глюкозидного центра в тимидине. Майкелсон, Тодд (Deoxyribonucleosides and related compounds. Part V. Cyclothymidines and other thymidine Derivatives.The configuration at the glycosidic centre in Thymidine. Michelson A. M., Todd A. R.), J. Chem. Soc., 1955, March, 816—823 (англ.)

Из метансульфонил- и *п*-толуолсульфонилтимидинов получены галоиддезокситимидины, восстановление которых привело к соответствующим дезокситимидинам. Нагревание 3'-дезокси-3'-иодтимидина (I) и 5'-дезокси-5'-иодтимидина (II) с CH_3COOAg в среде CH_3CN, содержащего следы щелочи, получены соответственно O^2,3'-циклотимидин (III) и O^2, 5'-циклотимидин (IV) (O^2—O при $C_{(2)}$ пиримидинового цикла). Обработка 3', 5'-диметансульфонилтимидина (V) спирт. р-ром NH_3 приводит к 5'-метансульфонил-III (VI). Изучением взаимодействия циклотимидинов с к-тами и щелочами установлено, что тимидину (VII) действительно отвечает строение 3-β-2'-дезокси-D-рибофуранозилтимина; β-конфигурация подтверждена рентгеноструктурным анализом 5'-бром-5'-дезокси-VII (VIII). Обработка 3'-ацетил-II (IX) дибензилфосфатом Ag (X) приводит к продукту, из которого после удаления защитных групп получают 5'-фосфат-VII (XI). К р-ру 5 *г* VII в 60 *мл* пиридина прибавляют 6 *мл* CH_3SO_2Cl (0°), через 18 час. разлагают ледяной водой; выход V 7,55 *г*, т. пл. 168—169° (разл., из 90%-ного сп.). Р-р 3,5 *г* V и 3,5 *г* NaJ в 40 *мл* сухого ацетона нагревают 2 часа (100°), фильтрат выпаривают досуха, взбалтывают с 50 *мл* воды; выход 3'-метансульфонил-II 1,84 *г*, т. пл. 161—162° (разл., из сп., затем из воды). Р-р 1 *г* V и 1 *г* LiBr в 10 *мл* сухого ацетона нагревают 2 часа (100°), фильтрат выпаривают в вакууме, остаток промывают водой; выход 3',5'-дибром-3',5'-дидезокси-VII (XII) 0,17 *г*, т. пл. 159° (разл., из сп.). Р-р 0,6 *г* XII в водн. спирте гидрируют обычным путем с Pd /$BaSO_4$ (pH 9); фильтрат выпаривают в вакууме; выход 5'-бром-3',5'-дидезокси-VII (XIII) 0,4 *г*, т. пл. 155—156° (из сп.). Р-р 100 *мг* XIII в 10 *мл* 50%-ного спирта (pH 9) гидрируют

24 часа при обыкновенных условиях с $Pd/BaSO_4$; фильтрат выпаривают в вакууме досуха, остаток извлекают этилацетатом, экстракт выпаривают в вакууме, остаток растирают с эфиром и петр. эфиром (1 : 1), выдерживают при 0°; после кристаллизации из того же р-рителя и возгонки при 120°/0,1 *мм* выход 3′; 5′-дидезокси-**VII**, 40 *мг*, т. пл. 105° (загрязнен **XIII**). К р-ру 5 *г* 5′-тритил-**VII** в 50 *мл* пиридина прибавляют 2,5 *мл* CH_3SO_2Cl, через 18 час. (0°) разлагают ледяной водой; выход 3′-метансульфонил-5′-тритил-**VII** (**XIV**) 5,4 *г*. Р-р 3,9 *г* **XIV** в 40 *мл* 80%-ной CH_3COOH кипятят 6 мин., выпаривают в вакууме, промывают эфиром; выход 3′-метансульфонил-**VII** (**XV**), 1,1 *г*, т. пл. 116° (из воды). Р-р 1 *г* **XIV** и 1 *г* LiBr в 10 *мл* сухого ацетона нагревают 2 часа при 100°, фильтрат выпаривают в вакууме, взбалтывают с 40 *мл* воды; выход 3′-бром-3′-дезокси-5′-тритил-**VII** 0,9 *г*, т. пл. 144° (из CH_3OH, затем из ацетона + CH_3OH). Р-р 6 *г* **XIV** и 3,5 *г* NaJ в 50 *мл* сухого ацетона нагревают 2 часа при 100°, фильтрат выпаривают в вакууме, взбалтывают с 100 *мл* воды, выход 5′-тритил-**I** (**XVI**) 6 *г*, т. пл. 147° (из ацетона + CH_3OH). Р-р 5 *г* **XVI** в 35 *мл* 80%-ной CH_3COOH кипятят 7 мин., выпаривают в вакууме, промывают эфиром; выход **I** 1 *г*, т. пл. 166—167° (разл., из воды). Р-р 0,5 *г* **I** в водн. спирте 3 часа гидрируют при обыкновенных условиях с $Pd/BaSO_4$, фильтрат выпаривают в вакууме (т-ра ниже 30°), извлекают этилацетатом, экстракт выпаривают в вакууме; выход 3′-дезокси-**VII** (**XVIa**) 0,2 *г* т. пл. 145° (из ацетона-петр. эф). 9,7 *г* 3′-ацетил-5′-*n*-тозил-**VII** растворяют в 75 *мл* CH_3OH, полунасыщ. NH_3, через 18 час. (0°) выпаривают в вакууме; выход 5′-*n*-тозил-**VII** (**XVII**) 6,5 *г*, т. пл. 172° (разл., из CH_3OH). Р-р 5,326 *г* **XVII** и 5 *г* NaJ в 20 *мл* ацетона нагревают 2 часа при 100°, фильтрат выпаривают в вакууме, взбалтывают с 40 *мл* воды; выход **II** 4,6 *г*, т. пл. 168° (разл., из воды). Р-р 0,6 *г* **II** в водн. спирте (pH 10, NH_3) гидрируют с $Pd/BaSO_4$; выход 5′-дезокси-**VII** (**XVIII**) 0,25 *г*, т. пл. 188° (из сп.). Р-р 0,5 *г* **XVII** и 0,5 *г* LiBr в 5 *мл* сухого ацетона нагревают 2 часа при 100°, выпаривают в вакууме, разбавляют 20 *мл* воды; выход **VIII** 0,335 *г*, т. пл. 129° (разл., из воды). Смесь 100 *мг* **X**, 100 *мг* **IX**, 15 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 2 часа, фильтрат промывают р-ром $NaHCO_3$, водой, высушивают Na_2SO_4, выпаривают в вакууме, растворяют в водн. спирте, гидрируют с Pd-катализатором, дезацетилируют $Ba(OH)_2$; обработкой нуклеотида по ранее описанному методу (см. РЖХим, 1954, 12882) получают 55 *мг* Ba-**VII**-5′-фосфата. Р-р 1 *г* **II** в 20 *мл* сухого пиридина обрабатывают при —30° дибензилфосфорхлоридатом (из 3 *г* дибензилфосфита); смесь выдерживают 6 час. при т-ре чуть выше т-ры плавления, ночь при 0°, прибавляют 1,5 *г* Na_2CO_3, 10 *мл* воды, выпаривают в вакууме, прибавляют воду, извлекают $CHCl_3$, экстракт выпаривают в вакууме, высушивают отгонкой со спиртом, растворяют в 5 *мл* ацетона, прибавляют эфир и петр. эфир (1 : 1, 100 *мл*), через 18 час. (0°), декантируют, повторно осаждают, растворяют в ацетоне, выпаривают в вакууме; выход 3′-дибензилфосфата-**II** 1,1 *г* (стекловидная масса). Смесь р-ра 0,13 *г* **V** в 5 *мл* 90%-ного спирта, 5 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH выдерживают ночь при ~20°; выход 5′-метансульфонил-**III** 0,08 *г*, т. пл. 176° (разл., из 90%-ного сп.). Р-р 200 *мг* **I** в 25 *мл* сухого CH_3CN кипятят 75 мин. с 400 *мг* $CH_3 \cdot COOAg$, осаждают из фильтрата Ag_2S, р-р выпаривают в вакууме, остаток извлекают горячим спиртом, фильтрат упаривают, охлаждают; выход **III** 110 *мг*, т. пл. 230° (из 90%-ного сп.). Из 500 *мг* **II**, 45 *мл* CH_3CN, 750 *мг* CH_3COOAg в тех же условиях получено 100 *мг* **IV**, т. пл. 230° (из 90%-ного сп.). Остаток после выпаривания маточного р-ра от **III** растворяют в ацетоне, осаждают эфиром, через 18 час. (0°) декантируют, прибавляют петр. эфир, после нескольких дней стояния при 0° получают 5′-ацетил-**VII**, выход 50 *мг*, т. пл. 146° (из ацетона + петр. эф.). Ацетилированием 1 *г* **VII** 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 15 *мл* пиридина (~20°, 15 час.) получают 3′; 5′-диацетил-**VII**, выход 1,1 *г*, т. пл. 125° (из сп.). Из 500 *мг* 3′-ацетил-**II** в 25 *мл* CH_3CN и ацетата серебра, в приведенных выше условиях получают 3′-ацетил-**IV** (**XIX**), выход 125 *мг*, т. пл. 252° (из 90%-ного сп.). В маточном р-ре хроматографией на бумаге обнаружен 3′,5′-диацетил-**VII** (R_f 0,63). Значения R_f для производных дезокси-**VII** (р-ритель *н*-C_4H_9OH-вода; 86 : 14, восходящая хроматограмма, проявитель цистеин): **I**—0,71, розовая окраска (р); **II**—0,67, р.; **III**—0,22; **IV**—0,23; **VII**—0,40, р.; **VIII**—0,66, р.; **XII**—0,79, р.; **XIII**—0,71, сл. желт., **XV**—0,46, р.; **XVIa**—0,53, сл. желт.; **XVII**—0,70, р.; **XVIII**—0,56, коричневая; **XIX** — 0,39; 2-дезоксирибоза—0,27, р.; 2-дезоксиксилоза—0,30, р. Электрофорез производных **VII**, продвижение (в *см*) к отрицательному полюсу в 0,1 н. CH_3COOH, 6 час. («А»), в 0,1 н. NH_3, 7 час. («Б»): **VII** 0,8 «А», 0,0 «Б», **XVIII** 0,5 «А», 0,3 «Б», **III** —0,7 «А», 2,5 «Б», **IV**—0,8 «А», 2,3 «Б», 3′-ацетил-**III** — 0,5 «А», 2,3 «Б». **III** и **IV** при гидролизе (0,1 н. NaOH, ~ 20°, 2—24 часа) дают **VII** (установлено хроматографией на бумаге в различных р-рителях, определением УФ-и ИК-спектров). Гидролиз **III** разб. р-ром NH_3, по-видимому, приводит к 2-дезокси-D-ксилофуранозиду тимина (R_f 0,41, ИК-спектр не идентичен со спектром **VII**). **III** и **IV** не гидролизуются при стоянии на холоду с 0,1 н. HCl, при 100° (1 час) гидролиз идет нацело **III** дает 2-дезокси-D-ксилозу, **IV**—2-дезокси-D-рибозу Приведены УФ-спектры **III**, **IV**, **VII** и **XIX**. Часть IV см. РЖХим, 1955, 18825. Е. А.

58135. Синтез меченых аденозин-2′-фосфата и аденозин-3′-фосфата. Баркер (The synthesis of isotopically labelled adenosine-2′phosphate and adenosine-3′ phosphate. Barker G. R.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3396—3398 (англ.)

При действии 2 молей $(C_6H_5)_3CCl$ (**I**) на аденозин образуется смесь 5′-O-тритил-(**II**) и 6-N,5′-O-дитритиладенозина (**III**), которую фосфорилируют $P^{32}OCl_3$ и после отщепления тритильных остатков получают меченые аденозин-2′-фосфат и аденозин-3′-фосфат, разделяемые на колонке. К горячему р-ру 1,03 *г* аденозина в 30 *мл* сухого C_5H_5N (**IV**) добавляют 2,14 *г* **I**, нагревают 3 часа при 95—100°, в остывший р-р (A) вводят при размешивании 0,75 *мл* дважды перегнанной $P^{32}OCl_3$ в 5 *мл* сухого **IV** и 2 *мл* **IV** + 0,075 *мл* воды. Через 12 час. приливают (0°) 10 *мл* 50%-ного водн. **IV** выливают в 400 *мл* воды, прибавляют по каплям насыщ. водн. р-р $BaCl_2$, осадок кипятят 30 мин. с 70 *мл* 80%-ной CH_3COOH, фильтруют и выливают в 500 *мл* воды. Отделяют выпавший $(C_6H_5)_3COH$ р-р доводят до pH 7,5 горячим насыщ. р-ром $Ba(OH)_2$, разбавляют до 10 *л* и пропускают через колонку дауэкс-1. Смолу промывают водой для освобождения от Ba^{2+} и вымывают 0,02 и 0,15 н. HCOOH, соединяя фракции в зависимости от оптич. плотности при 260 *мμ*; после упаривания (т-ра <40°) и высушивания при низкой т-ре получают 0,203 *г* аденозин-2′-фосфата с т. пл 187° (разл.), дающего при хроматографировании на бумаге пятно (R_f—0,74); и 0,132 *г* аденозин-3′-фосфата, т. пл. 195° (разл.), R_f —0,67. Для выделения **II** и **III** р-р A выливают в 400 *мл* воды (0°, размешивание), полученный осадок (3 *г*) нагревают 45 мин. с 50 *мл* C_6H_6, отделяют **II**, выход 0,75 *г*, т. пл. 260°, фильтрат упаривают до 10 *мл* и получают 0,88 *г* **III**, т. пл. 200—202°. Описывается аппаратура для работы с радиоактивным $POCl_3$. В. М.

58136. К синтезу нерола и гераниола. Самохвалов Г. И., Миропольская М. А., Преоб-

раженский Н. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 54—58

Конденсацией метилгептенона (**I**) с $BrCH_2COOCH_3$ (**II**) по Реформатскому синтезирован метиловый эфир β-окси-α,β-дигидрогераниевой к-ты (**III**), ацетат которого при пиролизе дает метиловый эфир гераниевой к-ты (**IV**), полученный также дегидратацией **III** посредством $POCl_3$. Восстановление **IV** $LiAlH_4$ приводит к смеси нерола (**V**) и гераниола, образующей при окислении с помощью MnO_2 нераль (**VI**) и гераниоль (**VII**) в соотношении 3,5 : 1. Р-р 12,7 *г* **I** и 17,6 *г* **II** в C_6H_6 добавляют к 9 *г* активированного Zn в кипящем C_6H_6, смесь кипятят 20—30 мин. и после обычной обработки выделяют **III**, выход 75—78%, т. кип. 108—110°/3*мм*, d_4^{22} 0,9744, $n^{22}D$ 1,4568; ацетат, т. кип. 118—120°/6*мм*, d_4^{22} 0,9936 $n^{22}D$ 1,4508. Нагреванием смеси 16 *г* ацетата **III** и 0,1 *г* K_2SO_4 до 185° получают **IV**, выход 70—72%, т. кип. 93—95°/5 *мм*. Р-р 8,5 *г* **III** в эфире добавляют при —50°—60° к эфирной суспензии 2,3 *г* $LiAlH_4$, перемешивают смесь 1 час при 30° и после обычной обработки выделяют **V**, выход 87,5—90%, т. кип. 104—105°/6 *мм* d_4^{22} 0,8862, $n^{22}D$ 1,4741. Окислением смеси 2 *мл* **V**, 20 *г* MnO_2 и 100 *мл* петр. эфира (встряхивание 3 часа) синтезируют цитраль (**VIII**), выход 89—91%, т. кип. 96—97°/6 *мм*, $n^{22}D$ 1,4842; семикарбазон, т. пл. 130—135°. 500 *мг* семикарбазона **VIII** хроматографируют в $CHCl_3$ на Al_2O_3. $CHCl_3$ вымывают сперва семикарбазон **VI**, выход 230 *мг*, т. пл. 169—170°, и затем семикарбазон **VII**, выход 65 *мг*, т. пл. 161—162°. Дегидратацией 13 *г* **III** с 6,5 *мл* $POCl_3$ в C_6H_6-пиридине (кипячение 40—45 мин.) синтезируют **IV** с выходом 58% (считая на **I**). Л. Б.

58137. Синтез триметилирона. Ардицио (Synthèse de triméthylirones. Ardizio Pierre), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 7, 543—545 (франц.)

Осуществлен синтез триметил-3₁, 3₁, 3₁-ирона (тетраметил-3₁, 3₁,3₁,6-ионона) (**I**) путем замены ацетоуксусного эфира в синтезе иронов (Naves, Grampoloff, Helv. chim. acta, 1949, **32**, 2552) пивалоилуксусным эфиром $(CH_3)_3CCOCH_2COOC_2H_5$ (**II**). Конденсацией натрпроизводного **II** с 1-бром-2,3-диметилбутеном-2 получен $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH[COC(CH_3)_3]COOC_2H_5$, выход 88%, т. кип. 125—126°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4561, d_4^{20} 0,950. Затем получены $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2COC\cdot(CH_3)_3$, выход 95%, т. кип. 82—83°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 0,856, семикарбазон, т. пл. 191—192°, фенилсемикарбазон, т. пл. 133—134°, динитрофенилгидразон, т. пл. 118—120°; $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2C[C(CH_3)_3](OH)C{\equiv}{\equiv}CH$, выход 88%, т. кип. 102—104°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4731, d_4^{20} 0,889; соответствующий виниловый спирт, т. кип. 93—94°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4723, d_4^{20} 0,8762; $(CH_3)_2C{=}{=}C(CH_3)CH_2CH_2C[C(CH_3)_3]=CHCHO$ (**III**), выход 38%, т. кип. 114—116°/2*мм*, n_D^{20} 1,4921, d_4^{20} 0,904, семикарбазон, т. пл. 206—207°, фенилсемикарбазон, т. пл. 130,5—131,5°, динитрофенилгидразон, т. пл. 188—189,5°; $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2CH_2C[C(CH_3)_3)]{=}CHCH{=}CHCOCH_3$ (**IV**), выход 75%, т. кип. 144—145°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,5246, d_4^{20} 0,8992, фенилсемикарбазон, т. пл. 191—192° (вероятно транс), динитрофенилгидразон, т. пл. 168—169,5°. Действием BF_3 на **IV** получен **I**, т. кип. 120—125°/2 *мм*, n_D^{20} 1,498—1, 502, d_4^{20} 0,936—0,941, фенилсемикарбазон, т. пл. 206—207, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 276—277 *мμ* (ε 35300), динитрофенилгидразон, т. пл. 146—147°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 379*мμ* (ε29000), (в хлф.) 383*мμ* (ε27600). **III**, **IV** и **I** содержат незначительные примеси изомеров. Н. Г.

58138. Действие фенолятов на борнилхлорид. Гроновская (Działanie fenolanów na chlorek bornylu. Gronowska Janina), Studia Soc. sci. forunensis, 1955, **B 1**, № 3, 1—15 (польск.; рез. русс., нем.)

Изучена р-ция образования камфена (**I**) из борнилхлорида при нагревании с 10%-ным избытком фенолятов различных металлов. Максим. выход **I** достигается при ведении р-ции в течение 5 час. и зависит от природы металла (даны металл, выход **I** в %): K, 78; Na, 53,6; Ca, 31; Ba, 33; Al, следы. Л. Я.

58139. Гидроперекиси, полученные при окислении гриньяровского производного *l*-борнилхлорида. Уоллинг, Баклер (The hydroperoxides from l-bornyl chloride obtained by oxidation of the Grignard reagent. Walling Cheves, Buckler Sheldon A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6039—6041 (англ.)

Окисление *l*-борнилмагнийхлорида (**I**) по ранее описанному методу (РЖхим, 1954, 23362) приводит к смеси (**II**) гидроперекиси борнила и гидроперекиси изоборнила в соотношении 56: 44, превращающейся при восстановлении посредством NaJ в среде *изо*-C_3H_7OH в смесь *l*-борнеола (**III**) и *d*-изоборнеола (**IV**). Окисление борнилмагнийхлорида (**V**), полученного изомеризацией **I** по методу Ривьера (Ann. chim., 1946, **1**,157), приводит к смеси (**VI**) окисленных в-в, содержащей 38% камфоры (**VII**). При восстановлении **VI** $LiAlH_4$ получают смесь **III** и **IV**, однако при карбоксилировании **V** выделена только *эндо*-2-камфанкарбоновая к-та (**VIII**), откуда следует, что **V**, вопреки мнению Ривьера, не представляет собой индивидуального стереоизомера. При нагревании в среде C_6H_6 или со спирт. р-ром KOH получают *l*-**VII** и α-*l*-камфоленовую к-ту (**IX**). Образование **IX** из гидроперекиси борнила объясняется перегруппировкой, аналогичной перегруппировке 9-гидроперекиси декалила и образованию камфоленонитрила из оксима **VII**. В небольшом кол-ве **VII** обнаружена также в смеси продуктов, образующихся при р-ции **II** с H_2SO_4 в среде CH_3COOH. 50 *мл* 0,55 н. р-ра **I** в эфире добавляют за 43 мин. при —75° к 50 *мл* эфира, насыщ. O_2. После гидролиза эфир отгоняют, остаток растворяют в 45 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH, добавляют 8 *г* NaJ и 5 *мл* CH_3COOH, кипятят смесь 10 мин., выливают в воду, экстрагируют эфиром, промывают Na_2SO_3, отгоняют эфир и получают 1,5 *г* смеси **III** и **IV** (56 : 44), $[\alpha]^{24}D$ —6,2°. Аналогично из 50 *мл* 1,07 н. р-ра **V** получают 4,65 *г* **VI**, т. пл. 109—115° (из петр. эф.). 1,3 *г* **VI** восстанавливают 0,98 *г*; $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира (0°, 20 мин.) и после обработки выделяют 1,16 смеси **III** и **IV** (4 : 6), $[\alpha]^{25}D$ + 5,6° (в. сп.). При карбоксилировании **V** по ранее описанному методу (Hussey A. S., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1364) получают **VIII**, выход 78%, т. пл. 69—71° (возгонка), $[\alpha]D$—14,95° (в толуоле). Р-р 7,555 *г* **II** в 30 *мл* C_6H_6 кипятят 19 час., р-ритель удаляют, остаток разделяют экстракцией эфиром и р-ром NaOH на нейтр. (а) и кислую (б) фракции. Из фракции **б** получают **IX**, $n^{24}D$ 1,4650, $[\alpha]^{24}D$-8,3° (в сп.); амид, т. пл. 138—141° (из воды). Из фракции а после отгонки р-рителя и низкокипящих в-в (т. кип. <190°) выделяют *l*-**VII**, выход 60%, т. пл. 172—175° (возгонка), $[\alpha]^{25}D$—37,2° (в сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 168—169°. 9 *г* **II**, 2,5 *г* KOH и 25 *мл* спирта нагревают 5 час. на паровой бане, продукт р-ции разделяют вышеуказанным способом на **IX**, выход 34%, и *l*-**VII**, выход 48%. 17 *г* эфирного р-ра, содержащего 6,9 *г* **II**, обрабатывают 5%-ным р-ром H_2SO_4 в CH_3COOH (25 *г*). Экстракцией эфиром и разгонкой выделяют фракции с т. кип. 93—97°/18 *мм* и 95—97°/1,5 *мм*, из которых получают

l-VII в виде динитрофенилгидразона и семикарбазона. Л. Б.

58140. Действие фениллития на камфору и галоидкамфору. Липп, Бернштейн (Einwirkung von Lithiumphenyl auf Campher und Halogencampher. Lipp M., Bernstein D.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 21, 578 (нем.)

Камфора (I) реагирует с C_6H_5Li преимущественно в енольной форме, образуя литийкамфору (II), последняя при карбонизации переходит в камфоркарбоновую к-ту, т. пл. 126-127°, идентичную к-те, полученной из натрийкамфоры. Кетонная форма **I** дает с C_6H_5Li после гидролиза, *трет*-фенилборнеол, присутствие которого подтверждено дегидратацией в фенилкамфен и получением ацетата фенилизоборнеола. Взаимодействие 3-бромкамфоры (III) с магнийорганич. соединениями приводит после гидролиза к **I** (повидимому через енольную форму **III**). C_6H_5Li реагирует с **III** или его Cl-или J-аналогами в двух направлениях: 1) происходит металлирование с образованием литийгалоидкамфоры (IV) (при карбонизации превращается в 3-галоид-3-камфоркарбоновую к-ту), 2) Li замещает галоид, при этом образуется галоидбензол и **II**. Направление р-ции зависит от природы галоида: 3-хлоркамфора дает 85% **IV** и не дает **II**, **III**—15% **IV** и 35% **II**, 3-иодкамфора — 70% **II** и лишь следы **IV**. Продукты карбонизации и замещения Li на галоид в **II** дают основания приписать **II** строение 3-литийкамфоры (кетонная форма); вероятно, существует равновесие между кетонной и енольной формами **II**. С. П.

58141. Новый синтез *dl*-камфононовой кислоты. Рой (A new synthesis of *dl*-camphononic acid. Roy J. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 3, 173—175 (англ.)

Синтез *dl*-камфононовой к-ты (I) осуществлен, исходя из 1,2-диметилциклопентанон-3-карбоновой-1 к-ты (II), путем ее метилирования с предварительной защитой метиленовой группы. 55,8 *г* этилового эфира α,β-дициано-β-метилбутан-α,δ-дикарбоновой к-ты обрабатывают водн. р-ром NaOH и $(CH_3)_2SO_4$ (45-47°, 2,25 часа) и омыляют HCl (к-той) (100°, 22 часа). Продукт р-ции кипятят со спиртом и H_2SO_4 (36 час.) и получают триэтиловый эфир (III) γ-метилпентан-α, γ, δ-трикарбоновой к-ты (IIIa), выход 58%, т. кип. 146—148° при 2 *мм*. Омыление 4 *г* **III** HCl (к-той) приводит к **IIIa**, выход 75%, т. пл. 175°. По методу Чакраварти (Chakravarti, J. Indian Chem. Soc., 1943, **20**, 247) **III** превращают в этиловый эфир **II** (IIa), 8,5 *г* которого обрабатывают CH_3ONa и $HCOOC_2H_5$ в безводн. C_6H_6 (0°, 8 час.), получают 6,4 *г* оксиметиленового соединения (IV) и 1,2 *г* неизмененного **IIa**. При действии $C_6H_5NHCH_3$ в C_6H_6 (16 час., 20°) 6 *г* **IV** дают метиланилинометиленовое производное, которое без очистки подвергают обработке *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH и CH_3J (20°, 20 час.). После кипячения с водн. KOH (6 час.) и подкисления получают **I**, выход 17—20%, т. кип. 143—145°/2 *мм*, т. пл. 229—230° (из водн. сп.); оксим **I**, т. пл. 187° (из водн. сп.). А. К.

58142. Исследование кароновой кислоты. Фредга, Сикстрём (An investigation on caronic acid. Fredga Arne, Sikström Ake), Arkiv kemi, 1956, 8, № 5, 433—440 (англ.)

Осуществлено разделение *рац-транс*-кароновой к-ты (I) на оптич. изомеры. Изучением диаграмм т-р плавления показано, что (±)-I является настоящим *рац*-соединением. Кипятят (5 мин.) р-р 40 *г* димедона и 26 *г* NaOH в 250 *мл* воды и добавляют его (0°, 25 мин.) к водн. р-ру NaOBr (из 160 *г* Br_2). Избыток NaOBr разрушают с помощью $NaHSO_3$ и после обработки получают β,β-диметилглутаровую к-ту (II) с выходом 95%. Смесь 89,9 *г* **II** и 90 *мл* $SOCl_2$ выдерживают до прекращения экзотермич. р-ции, нагревают при 100° до прекращения выделения газа, отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме и добавляют 90 *г* Br_2 (75°,7 час.), нагревают при 100° до обесцвечивания р-ра, выливают его в 350 *мл* спирта, нагревают до кипения и оставляют на 12 час. при 20°. От смеси отгоняют 200 *мл* спирта, добавляют 400 *мл* кипящего 6 н. р-ра KOH в CH_3OH, кипятят 1 час, отгоняют р-ритель с одновременным добавлением воды, подкисляют, экстрагируют эфиром и выделяют (±)-I, выход 39%. 30 *г* (±) **I** и 35 *г* (—)-эфедрина в 550 *мл* ацетона и 20 *мл* воды выдерживают сперва при 20° и затем 48 час. в холодильнике. 8-кратной перекристаллизацией продукта (30 *г*) из спирта получают 5 *г* соли (III), которую разлагают с помощью разб. H_2SO_4 и получают (—)-I, выход 1,5 *г*, т. пл. 214,5° (из воды), $[\alpha]^{25}_{5461}$ —37,5° (в абс. сп.). Маточный р-р от первой кристаллизации **III** упаривают досуха, выделяют свободную к-ту и обрабатывают хинином (35,3 *г*) в 215 *мл* кипящего спирта. Смесь выдерживают 48 час. в холодильнике, полученную после шести перекристаллизаций из спирта соль разлагают, как указано выше, и кристаллизуют к-ту из воды. Получают (+)-I, выход 4,1 *г*, $(\alpha)^{25}_D$ + 31,7° (абс. сп.), + 29,3° (96%-ный сп.), + 35,6° (CH_3OH), + 34,7° (ацетон), + 27,5° (диоксан), + 18,7° (вода), $[\alpha]^{25}_{5461}$ + 37,6° (абс. сп.), + 34,6° (96%-ный сп.), + 42,2° (CH_3OH), + 41,2° (ацетон), + 32,4° (диоксан), + 22,6° (вода). Даны ИК-спектры (±)-I, (+)-I и *мезо-цис*-кароновой к-ты. Л. Б.

58143. О некоторых диеновых конденсациях мирцена. Муссерон-Кане, Муссерон (Sur quelques condensations diéniques du myrcène. Mousseron-Canet Magdeleine, Mousseron Max), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 391—401 (франц.)

Диеновая конденсация мирцена (I) с акролеином (II) приводит к смеси 4-изогексенил-Δ^4-тетрагидробензойного альдегида (III) наряду с небольшим количеством 3-изогексенил-Δ^3-тетрагидробензойного альдегида (IV). Для восстановления двойных связей **III** (или **IV**) превращают в ацеталь, образующий после гидрирования и гидролиза 4-(или 3-) изогексилгексагидробензойный альдегид (V). Окислением **V** или соответствующего спирта (Va), полученного гидрированием **V**, синтезируют 4 (или 3-)-изогексилциклогексанкарбоновую к-ту (VI), превращенную при помощи р-ции Курциуса в 4-(или-3)-изогексилциклогексиламин (VII). При обработке HNO_2 **VII** дает смесь (8 : 2) 4-изогексилциклогексена (VIII) и 4-изогексилциклогексанола (IX), образующего при окислении CrO_3 4-изогексилциклогексанон (X). Строение **X**, полученного также действием *трет*-C_4H_9OCl на **VII**, доказано его встречным синтезом из фенилового эфира изокапроновой к-ты (XI), превращающегося при перегруппировке Фриса в *п*-оксифенилизопентилкетон (XII). Восстановлением **XII** по Клемменсену получают *п*-изогексилфенол (XIII), переходящий при гидрировании в **IX**. Результат р-ции дезаминирования **VII** показывает, что он является *цис*-изомером (аксиальная NH_2-группа). Поскольку р-ция Курциуса не сопровождается обращением конфигурации, **III** также представляет собой *цис*-изомер. При восстановлении с помощью изопропилата-Al (XIV) **III** дает 1-изогексенил-4-оксиметилциклогексен (XV). Кротоновая конденсация **III** с C_2H_5CHO приводит к триеновому альдегиду (XVI), образующему при гидрировании (через диэтилацеталь) предельный альдегид (XVII). Диеновая конденсация **I** с метакролеином (XVIII) и кротоновым альдегидом (XIX) приводит к смесям, в которых преобладают пара-замещ. альдегиды, образующие при гидрировании (через ди-

этилацетали) предельные альдегиды (**XX**) и (**XXI**). При бромировании **V** дает 1-бром-4-изогексилгексагидробензойный альдегид (**XXII**), превращающийся при отщеплении HBr в 4-изогексил-Δ^1-тетрагидробензойный альдегид (**XXIII**). Конденсация **XXIII** с ацетоном приводит к 1-(3-кетобутен-1-ил)-4-изогексилциклогексену (**XXIV**). Диеновой конденсацией **I** с акрилнитрилом (**XXV**) синтезируют смесь (**XXVI**) 1-циан-

$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2-C_6H_{10}-CH{=}C(CH_3)CHO$ **XVI**; $(CH_3)_2CH-(CH_2)_3-C_6H_9(R')(R'')(R''')$ **XVII**, **XX**, **XXI**

XVII $R'=CH_2CH(CH_3)CHO$, $R''=R'''=H$; **XX** $R'=CHO$, $R''=CH_3$, $R'''=H$; **XXI** $R'=CHO$, $R''=R'''=CH_3$

4-изогексенил-Δ^4-циклогексена и его *м*-изомера (8 : 2), омылением которой получают смесь (**XXVII**) соответствующих циклогексенкарбоновых к-т. Обработка **XXVI** $LiAlH_4$ приводит к **III** и **IV**. При проведении р-ции Курциуса с продуктом гидрирования **XXVII** (**XXVIII**) выделяют 3-изогексилциклогексиламин (**XXIX**) и его 4-изомер (**XXX**), синтезированный также восстановительным аминированием **X**. При р-ции **XXVI** с CH_3MgBr получают 1-ацетил-4-изогексенил-Δ^4-циклогексен (**XXXI**). Р-ция хлорангидрида 4-изогексилциклогексанкарбоновой к-ты (**XXXII**) с $(CH_3)_2Cd$ приводит к 1-ацетил-4-изогексилциклогексану (**XXXIII**). Под влиянием HBr **XXVII** циклизуется в смесь (**XXXIV**) 8,8-диметил-$\Delta^{9(10)}$-окталинкарбоновой-2 к-ты и ее 3-изомера, из которой по Курциусу получают смесь 2-(и 3-)-амино-8,8-диметил-$\Delta^{9(10)}$-окталинов (**XXXV**). При окислении последней с помощью *трет*-C_4H_9OCl выделяют 8,8-диметил-$\Delta^{9(10)}$-окталон-2 (**XXXVI**) и его изомер (**XXXVIa**). Восстановлением этилового эфира **XXXIV** посредством $LiAlH_4$ синтезируют 2-оксиметил-8,8-диметил-$\Delta^{9(10)}$-окталин (**XXXVII**), который окисляют по Оппенауэру в соответствующий альдегид (**XXXVIII**). Введение изогексильной цепи в молекулу циклогексановых альдегидов и кетонов придает продуктам цветочный или фруктовый запах. 25 *г* **I** и 25 *г* **II** нагревают в запаянной ампуле 4 часа при 110°; перегонкой выделяют 8 *г* **I** и 25 *г* смеси **III** и **IV**. Семикарбазон **III**, т. пл. 139—140°; семикарбазон **IV**, т. пл. 83°; 2,4-динитрофенилгидразон **III**, т. пл. 149—150°; 2,4-динитрофенилгидразон **IV**, т. пл. 115—117°. К 13 *г* **III** и 10 *г* $CH(OC_2H_5)_3$ добавляют р-р 1,5 *г* NH_4NO_3 в 15 *мл* абс. спирта, кипятят 10 мин. и после обработки выделяют диэтилацеталь **III** (**XXXIX**), выход 17 *г*, т. кип. 120°/0,5 *мм*. 20 *г* **III** добавляют (15°, 1 час) к 10 *мл* CH_2OHCH_2OH, содержащего 1% сухого HCl и получают этиленацеталь **III**, выход 23 *г*, т. кип. 160°/1,5 *мм*. При гидрировании над скелетным Ni в спирте при 100° 40 *г* **XXXIX** дают диэтилацеталь **V**, выход 40 *г*, т. кип. 130°/1 *мм*; при кипячении с разб. HCl образует **V**, т. кип. 105°/0,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152—153°. К 25 *г* **V** в 50 *мл* ацетона добавляют р-р 23 *г* CrO_3 в 70 *мл* воды и затем 10 *мл* конц. H_2SO_4. После обработки получают **VI**, выход 5 *г*, т. кип. 150°/0,1 *мм*, и 5 *г* непрореагировавшего **V**. 40 *г* **V** в спирте гидрируют со скелетным Ni при 100° до **Va**, выход 40 *г*, т. кип. 130°/1 *мм*. При окислении в ацетоне 10 *г* **Va** дают **VI**, выход 7 *г*, хлорангидрид **VI** ($SOCl_2$, кипячение 1 час), т. кип. 110°/0,1 *мм*; амид **VI**, т. пл. 158—160° (возгонка, разл.). К 27 *г* хлорангидрида **VI** в 250 *мл* ацетона добавляют при 0° 27 *г* NaN_3 в 130 *мл* воды, перемешивают смесь 15 мин., продукт р-ции нагревают (100°, 2 часа) с 70%-ной CH_3COOH и после обработки выделяют **VII**, выход 15 *г*, т. кип. 118°/0,1 *мм*; бензоильное производное, т. пл. 175°. 10 *г* **VII** в 50 *мл* 10%-ной HCl обрабатывают 20%-ным р-ром $NaNO_2$, выдерживают смесь 1 час, нагревают при 100° и выделяют **VIII**, выход 5 *г*, т. кип. 85—90°/0,5 *мм*, и **IX**, выход 1 *г*, т. кип. 110—120°/0,5 *мм*; фенилуретан, т. пл. 112°. 0,8 *г* **IX** окисляют 2 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 10 *мл* воды и 1,5 *г* H_2SO_4 (60°, 1 час) до **X**, т. кип. 110°/0,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 110—111°. Нагреванием (90°, 1 час) смеси 38 *г* $(CH_3)_2CHCH_2CH_2-COCl$ и 27 *г* фенола синтезируют **XI**, выход 30 *г*, т. кип. 100°/0,5 *мм*. К р-ру 26 *г* **XI** в 130 *г* $C_6H_5NO_2$ добавляют 32,5 *г* $AlCl_3$, смесь кипятят 6 час. при 70° и после обычной обработки выделяют **XII**, выход 15 *г*, т. кип. 190°/0,5 *мм*, т. пл. 71—72°. 8 *г* **XII** восстанавливают Zn-амальгамой и конц. HCl в толуоле до **XIII**, выход 6 *г*, т. кип. 120°/0,5 *мм*, который гидрируют со скелетным Ni в спирте под давлением при 150° до **IX**, выход 6 *г*. 100 *г* фенилового эфира лауриновой к-ты и 50 *г* $AlCl_3$ нагревают 1 час при 150° и выделяют *n*-оксифенилундецилкетон (**XL**), т. кип. 275°/15 *мм*, т. пл. 70—71°. Восстановление **XL** по Клемменсену (кипячение 36 час. в среде толуола) приводит к *n*-додецилфенолу, т. кип. 174—180°/0,1 *мм*, т. пл. 65°, который при гидрировании со скелетным Ni при 150° дает 4-додецилциклогексанол (**XLI**), т. кип. 163—168°/0,7, *мм*. 12 *г* **XLI** окисляют 15 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 65 *мл* воды и 11 *г* H_2SO_4 до 4-додецилциклогексанона, т. кип. 145°/0,1 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 86°. Из маточных р-ров выделяют небольшое кол-во 2,4-динитрофенилгидразона 2-додецилциклогексанона (?), т. пл. 75°. К смеси 40 *г* **V**, 150 *мл* $CHCl_3$ и 15 *г* $CaCO_3$ добавляют при 0° р-р 15 *г* Br_2 в 40 *мл* $CHCl_3$, выдерживают смесь 12 час. и после обработки выделяют **XXII**, выход 30 *г*, т. кип. 140°/1 *мм*. При нагревании (100°, 20 час.) с 60 *г* диэтиланилина 30 *г* **XXII** дают **XXIII**, выход 20 *г*, т. кип. 110—115°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 159—161°. К р-ру 8 *г* **XXIII** в 40 *мл* ацетона добавляют за 15 мин. при —10° р-р 0,4 *г* Na в 10 *мл* абс. спирта, смесь выдерживают 10 мин. при —5° и 10 мин. при + 5°, добавляют 2 *г* винной к-ты в 20 *мл* воды, отгоняют ацетон в вакууме и выделяют 1 *г* непрореагировавшего **XXIII** и 5 *г* **XXIV**, т. кип. 155—160°/0,1 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 154—157°; из маточных р-ров получают немного 2,4-динитрофенилгидразона стереоизомера **XXIV**, т. пл. 127—130°. К р-ру 5,3 *г* **XXIV** прибавляют по каплям р-р 0,9 *г* $LiAlH_4$ в эфире, кипятят 1 час, получают 4-изогексил-1-оксиметилциклогексен, выход 5 *г*, т. кип. 115—120°/0,1 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 75°. Кипячением 3 часа смеси 10 *г* **III**, 15 *г* **XIV** и 150 *мл* *изо*-C_3H_7OH, синтезируют **XV**, выход 8 *г*, т. кип. 130°/1,5 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 55°. К р-ру 38 *г* **III** и 1,5 *г* KOH в 60 *мл* абс. спирта добавляют при 10° 10 *г* C_2H_5CHO, выдерживают смесь 2 часа при 10° и выделяют **XVI**, выход 42 *г*, т. кип. 130°/0,1 *мм*; диэтилацеталь, т. кип. 130°/0,1 *мм*. Гидрирование диэтилацеталя **XVI** под давлением при 100° приводит к диэтилацеталю **XVII**, т. кип. 125°/0,1 *мм*, образующему при гидролизе **XVII**, т. кип. 130°/0,1 *мм*. Конденсацией 20 *г* **I** с 22 *г* **XVIII** (160°, 6 час. в запаянной ампуле) приводит к смеси альдегидов, выход 22 *г*, т. кип. 115—120°/0,2 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразоны, т. пл. 127—128° (80%) и т. пл. 94—95° (10—20%), превращенной гидрированием (через диэтилацетали) в смесь насыщ. альдегидов, т. кип. 115°/0,1 *мм*; 2,4,-динитрофенилгидразоны, т. пл.) 138—140° и т. пл. 153° (~1 : 1, вероятно стереоизомеры **XX**). При нагревании 30 *г* **I** и 34 *г* **XIX** (160°, 6 час. в автоклаве) получают продукт конденсации, выход 30 *г*, т. кип. 110°/0, 1 *мм*. Диэтилацеталь последнего, т. кип. 140°/0,5 *мм*, гидрируют в предельный диэтилацеталь, т. кип. 120°/0,5 *мм*, образующий после гидролиза **XXI**, т. кип. 120°/0,5 *мм*. Нагреванием (90—135°, 18 час.) смеси 100 *г* **I**, 30 *г* **XXV** и 1,5 *г* гидрохинона синтезируют **XXVI**, выход 97 *г*, т. кип. 115°/0,5 *мм*, омыление которого (60 *г*) спирт. р-ром KOH

приводит к **XXVII**, выход 50 *г*, т. кип. 150°/0,1 *мм*. Гидрированием 5 *г* **XXVII** в 40 *мл* этилацетата над скелетным Ni при 120° под давлением получают **XXVIII**, выход 4,5 *г*, т. кип. 150°/0,1 *мм*. 15 *г* **XXVI** обрабатывают при —15° суспензией 1 *г* $LiAlH_4$ в эфире, нагревают до 20° и разгонкой продукта р-ции выделяют **III** и **IV** (8:2). В условиях синтеза **VII** из **XXVIII** получают смесь **XXIX** и **XXX** (2 : 8), выход 50%, т. кип. 118°/0,1 *мм*; бензоильное производное **XXIX**, т. пл. 145°; бензоильное производное **XXX** (**XLIII**), т. пл. 175°. При обработке смеси **XXIX** и **XXX** HNO_2 (в условиях дезаминирования **VII**) получают две фракции с т. кип. 85—90°/0,1 *мм* (90%) и т. кип. 110—120°/0,1 *мм* (10%). Р-р 2 *г* **X** в CH_3OH, насыщ. NH_3, гидрируют со скелетным Ni под давлением до смеси аминов с т. кип. 118°/0,1 *мм*, выход 1,5 *г*, бензоилированием которой получают **XLIII** (70%) и его изомер с т. пл. 85°. К р-ру CH_3MgBr (из 2,45 *г* Mg) в эфире добавляют при охлаждении 18,9 *г* **XXVI**, кипятят смесь 2 часа и выделяют смесь кетонов, выход 19 *г*, т. кип. 120—122°/0,5 *мм*, из которой получают семикарбазоны **XXXI**, т. пл. 135° (80%) и его изомера, т. пл. 75°, а также 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 73°. К эфирному р-ру CH_3MgBr (из 1,25 *г* Mg) добавляют при —5° 4,6 *г* $CdCl_2$, эфир отгоняют, добавляют C_6H_6 (100 *мл*), нагревают смесь до кипения, добавляют р-р 10 *г* **XXXII** в C_6H_6 и кипятят смесь 1 час. После обработки получают 8 *г* **XXXIII**, т. кип. 120°/0,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 185°, и 2 *г* **VII**. К смеси **XXIX** и **XXX** (2,5 *г*) и 0,8 *г* CH_3COOH в 50 *мл* эфира добавляют 1 *г* $NaHCO_3$ и затем при охлаждении р-р 1,8 *г* *трет*-C_4H_9OCl в 75 *мл* эфира. Смесь выдерживают 20 мин. при 0°, добавляют 50 *мл* абс. спирта и при охлаждении р-р C_2H_5ONa (из 3,5 *г* Na) в 150 *мл* спирта, нагревают (50—60°) до отрицательной р-ции с иодкрахмальной бумагой и выделяют 1,5 *г* смеси кетонов, т. кип. 115°/0,2 *мм*, состоящей на 80% из **X**. При нагревании (100°, 12 час.) с 35 *мг* 45%-ной HBr (к-ты) 25 *г* **XXVII** дают **XXXIV**, выход 20 *г*, т. пл. 150°/0,5 *мм*; хлорангидрид, т. кип. 125—130°/0,5 *мм*; этиловый эфир, т. кип. 120°/0,5 *мм*; амиды, т. пл. 142° и 123°. В условиях синтеза **VII** хлорангидрид **XXXIV** дает **XXXV**, выход 50%, т. кип. 118°/0,1 *мм*. В условиях окисления **XXIX** и **XXX** из 2,5 *г* ацетата **XXXV** синтезируют смесь **XXXVI** и **XXXVIa**, выход 1 *г*, т. кип. 115°/0,2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон **XXXVI**, т. пл. 159°; 2,4-динитрофенилгидразон **XXXVIa**, т. пл. 115—118°. 14 *г* этилового эфира **XXXIV** восстанавливают с 2,3 *г* $LiAlH_4$ в эфире (60°, 30 мин.) до **XXXVII**, выход 10 *г*, т. кип. 110°/0,1 *мм*. Кипятят 10 час. смесь 10 *г* **XXXVII**, 80 *г* циклогексанона, 14 *г* **XIV** и 150 *мл* толуола и выделяют смесь **XXXVIII** и его изомера, выход 6 *г*, т. кип. 110°/0,1 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон **XXXVIII**, т. пл. 124°; 2, 4-динитрофенилгидразон изомера **XXXVIII**, т. пл. 143°. Л. Б.

58144. Сесквитерпены и родственные вещества. Часть III. Синтетические исследования в области сантонина. Датта, Гхош (Sesquiterpenes and related substances. Part III. Synthetic studies on santonin. Dutta Phanindra Chandra, Ghosh Nikhil Ranjan), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 741—750 (англ.)

Описана попытка синтеза дигидросантонина. Конденсацией 2-метилциклогексанона (**I**) с этиловым эфиром 3-бромпропионовой к-ты (**II**) получают 2-метил-2-(β-карбэтоксиэтил)-циклогексанон (**III**), образующий при бромировании и последующей обработке хинолином 6-метил-6-(β-карбэтоксиэтил)-Δ^2-циклогексенон (**IV**). Р-ция **IV** с малоновым эфиром приводит к этиловому эфиру 3-кето-4-метил-4-(β-карбэтоксиэтил)-циклогексилмалоновой к-ты (**V**), превращающемуся при метилировании с помощью CH_3J в этиловый эфир 3-кето-4-метил-4-(β-карбэтоксиэтил)-циклогексилметилмалоновой к-ты (**VI**). Последняя р-ция сопровождается частичным распадом **V** с регенерацией **IV**. С лучшим выходом **VI** синтезируют конденсацией **II** с метилмалоновым эфиром. При кислотном гидролизе и последующей этерификации **VI** дает метиловый эфир α-(3-кето-4-метил-4β-карбометоксиэтилциклогексил)-пропионовой к-ты (**VII**). Р-ция **VII** с **II** по Реформатскому проходит аномально и приводит к метиловому эфиру α-(1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10-октагидро-3-кето-4,9-диметил-6-нафтил)-пропионовой к-ты (**VIII**). Енолацетат **VIII** (**IX**) окисляют мононадфталевой к-той до метилового эфира α-(1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10-октагидро-5-окси-3-кето-4,9-диметил-6-нафтил)-пропионовой к-ты (**X**), который при кипячении с метанольным р-ром HCl дегидратируется и декарбоксилируется, превращаясь в 3-кето-4,9-диметил-7-этил-1, 2, 3, 7, 8, 9-гексагидронафталин (**XI**). При кипячении с метанольным р-ром KOH **X** изомеризуется в метиловый эфир α-(декагидро-3,5-дикето-4,9-диметил-6-нафтил)-пропионовой к-ты (**XII**). Лактонизация **X** кипячением с K_2CO_3 в водн. CH_3OH приводит к некристаллич. смеси продуктов, содержащей лактон (**XIII**). Вероятно **XIII** представляет собой смесь стереоизомерных дигидросантонинов. К суспензии 42 *г* $NaNH_2$ в 1200 *мл* эфира добавляют 112 *г* **I**, кипятят смесь 5 час., отгоняют 50% р-рителя, добавляют (0°, 30 мин.) 180 *г* **II**, кипятят смесь 2 часа и выдерживают 12 час. при 20°; после разложения льдом и экстракции эфиром получают неочищ. **III**, выход 125 *г*. К р-ру последнего (205 *г*) в 600 *мл* спирта, содержащего C_2H_5-$\cdot$ONa (из 45,6 *г* Na) добавляют при охлаждении 255 *г* $(COOC_2H_5)_2$ и выдерживают смесь 12 час. Кислые продукты р-ции гидролизуют кипячением с р-ром $Ba(OH)_2$ (4 часа), полученную к-ту этерифицируют спиртом и H_2SO_4 (кипячение 15 час.) и выделяют **III**, выход 160 *г*, т. кип. 125°/3 *мм*. К р-ру 1,6 *г* **III** в 100 *мл* эфира добавляют при 0° 1,6 *мл* Br_2, выдерживают 1 *час* (0°) и после обычной обработки получают монобромпроизводное **III** (**XIV**), выход 7,2 *г*, т. кип. 145—150°/3 *мм*. При нагревании с 4,8 *г* хинолина (150—160°, 15 мин.) 7,2 *г* **XIV** дают **IV**, выход 4 *г*, т. кип. 120—125°/3 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 92° (из этилацетата). 150 *г* **III** добавляют при 0° к 48 *мл* Br_2, выдерживают 30 мин., при 0°, удаляют HBr в вакууме, добавляют 100 *г* хинолина и смесь нагревают (порциями по 30 *г*) 15 мин. при 150—160°. Продукт р-ции (94 *г*) добавляют при —5° к р-ру, полученному из 0,3 *г* Na, 80 *мл* спирта и 70 *г* малонового эфира, смесь выдерживают 6 час. при —5° и после обычной обработки выделяют **V**, выход 120 *г*, т. кип. 195—200°/0,7 *мм*. 60 *г* **V** в 30 *мл* спирта добавляют при 10° к р-ру C_2H_5ONa (из 4 *г* Na) в 120 *мл* спирта, выдерживают смесь 30 мин. при —10°, добавляют CH_3J (40 *мл*), кипятят 4 часа и после обработки получают 12 *г* **IV** и 30 *г* **VI**, т. кип. 190—195/1 *мм*. 40 *г* **IV** добавляют при —5° к р-ру, полученному из 0,2 *г* Na, 60 *г* этилового эфира метилмалоновой к-ты и 50 *мл* спирта, выдерживают смесь 12 час. при 0° и после подкисления и экстракции эфиром выделяют **VI**, выход 43 *г*. Смесь 94 *г* **VI**, 630 *мл* CH_3COOH и 240 *мл* конц. HCl кипятят 5 дней, продукт р-ции этерифицируют кипячением (2 дня) с 400 *мл* CH_3OH и 60 *мл* H_2SO_4 и получают **VII**, выход 56 *г*, т. кип. 155—157°/0,5 *мм*, не дает карбонильных производных. Смесь 18 *г* **VII**, 20 *мл* **II**, 50 *мл* C_6H_6 и 10 *г* Zn нагревают до кипения, после замедления р-ции добавляют еще 10 *мл* **II** и 10 *г* Zn и кипятят 1 час. Продукт гидролизуют (23 *г* KOH, 280 *мл* CH_3OH, атмосфера N_2, кипячение 4 часа), кислый продукт р-ции этерифицируют (CH_3OH, конц. H_2SO_4, кипячение 8 час.). Из полученной смеси **VII** и **VIII** (12 *г*) выделяют 2,4-динитрофенилгидразон **VIII**, т. пл. 176-178° (из этилацетата). Р-р 1 *г* последнего и 10 *г* технич.

пировиноградной к-ты в $CHCl_3$ нагревают с 1 *мл* 4 н. HBr в лед. CH_3COOH 6 час. при 50—60° в атмосфере N_2 и после обработки и фильтрования продукта р-ции (в петр. эф-C_6H_6) через Al_2O_3 получают **VIII**, т. кип. 165°/0,5 *мм*. Смесь 10 *г* неочищ. **VIII**, 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* CH_3COCl кипятят 4—5 час. в атмосфере N_2, полученный **IX** (т. кип. 155—160°/0,7 *мм*) окисляют (20°, 5 дней) эфирным р-ром мононадфталевой к-ты (800 *мл*, 0,8 *г* активного O/*л*), продукт р-ции (7 *г*, ИК-спектр 3,6 μ, УФ-спектр (в сп.) 2,5 *м*μ, lg ε 3,8) состоит в основном из **X**. 3,5 *г* неочищ. **X**, 2,5 *г* K_2SO_3, 25 *мл* воды и 120 *мл* CH_3OH кипятят 30 мин. в атмосфере N_2, продукт р-ции обрабатывают для удаления **VII** 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH (24 часа при 20°) и из нейтр. фракции получают 2,4-динитрофенилгидразон **XII**, т. пл. 231—232° (из этилацетата). Смесь 2 *г* неочищ. **X**, 10 *мл* конц. HCl, 100 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа в атмосфере N_2 и выделяют **XI** в виде 2,4-динитрофенилгидразона (очищают хроматографированием на Al_2O_3, вымывают C_6H_6), т. пл. 264—265°. Неочищ. **X** (1,5 *г*) кипятят 12 час. с р-ром 6 *г* KOH в 50 *мл* воды, продукт р-ции кипятят 6 час. с 5 *мл* конц. HCl, этерифицируют с помощью CH_2N_2 и выделяют **XII** в виде 2,4-динитрофенилгидразона (очищают хроматографированием как указано выше), т. пл. 234—235° (из бзл.). Сообщение II см. J. Jndian Chem. Soc. 1941, 18, 233.

Л. Б.

58145. Полный синтез DL-подокарповой кислоты. Кинг, Кинг, Топлисс (Total synthesis of DL-podocarpic acid. King F. E., King T. J., Topliss J. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 5, 113—114 (англ.)

Полный синтез DL-подокарповой к-ты (**I**) был осуществлен исходя из этилового эфира 2,6-диметилциклогексанон-1-карбоновой-2 к-ты (**II**) и *n*-метоксифенилацетилена (**III**). При этом, наряду с **I**, получаются два другие стереоизомера. При взаимодействии **II** и магнийорганич. производного **III** получен этиловый эфир 1-(*n*-метоксифенил)-этинил -2,6 -диметилциклогексанол-1-карбоновой -2 к-ты (**IV**), выход 57%, т. кип. 172—174°/0,3 *мм*. Гидрирование **IV** привело к этиловому эфиру 1-β-(*n*-метоксифенил)-этил-2,6-диметилциклогексанол-1-карбоновой-2 к-ты (**V**), т. кип. 179-180°/0,4 *мм*, n_D^{15} 1,5219. Нагреванием **V** с полифосфорной к-той (80°, 45 мин.) получена смесь изомеров этилового эфира 6-метокси-1,12-диметил-1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12-октагидрофенантренкарбоновой-1 к-ты 88, 5%, т. кип. 161—163°/0,2 *мм*, из которой выделился изомер A, т. пл. 104,5—105,5° (из петр. эф.). Путем хроматографирования остатка на Al_2O_3 выделены изомеры B, т. пл. 59—59,5° (из водн. CH_3OH), и C, жидкость.

IV; I R′=R=H; VI R=CH_3; R′=C_2H_5

Соотношение A : B : C = 25 : 30 : 12. Изомер B оказался идентичным с этиловым эфиром O-метил-DL-подокарповой к-ты (**VI**). Омыление **VI** спирт. KOH (4 часа, 150°) привело к DL-O-метилподокарповой к-те, т. пл. 200—202° (из CH_3OH), омыление же при 220—230° (5 час.) или с помощью HBr-CH_3COOH (120°, 8 час.) позволило получить **I**, т. пл. 264—265° (из водн. CH_3OH).

А. К.

58146. К изучению тритерпенов. Стереохимия α-оноцерина. Шафнер, Витербо, Аригони, Егер (Zur Kenntnis der Triterpene. Zur Stereochemie des α-Onocerins. Schaffner K., Viterbo R., Arigoni D., Jeger O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 174—183 (нем.; рез. англ.)

Абсолютная конфигурация α-оноцерина (**I**) при C_5, C_{10}, $C_{5'}$, и $C_{10'}$, установлена деградацией **I** и абиетиновой к-ты (**II**) в одну и ту же (—)-*транс*-(2, 6, 6-триметил-2-карбоксициклогексил-1-уксусную к-ту (**III**). По ранее описанному методу (Zimmerman J., Helv. chim. acta, 1938, 21, 853) **I** превращают в дикетон (**IV** или **IVa**), образующий при восстановлении по Кижнеру β-оноцерадиен (**V** или **Va**). При окислении *трет*-бутилхроматом **V** дает $\Delta^{8(9),8'(9')}$-7,7′-дикетооноцерадиен (**VI**), *бис*-енолацетат которого (**VII**) при озонировании и обработке озонида надмуравьиной к-той образует **III**. Дегидроабиетан (**VIII**), полученный ранее из **II**, окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH до 7-кетодегидроабиетана (**IX**), образующего при обработке азидом Na и CCl_3COOH лактам (**X**). Озонирование **X** приводит к **III**. Окислением диацетата β-оноцерина (**XI**

I; IV, V, XI; IVa, VI, Va, XIa, XII; VII; X; III; XVII n = 0.1, R = H, CH_3; XIII; XIV; XVI

IV R=O; **IVa** R=O, R′=H_2; **V** R=H_2; **Va** R=R′=H_2; **VI** R=H_2, R′=O; **XI** R=<(OCOCH₃)(H); **XIa** R=<(OCOCH₃)(H), R′=H_2; **XII** R<(OCOCH₃)(H), R′O=; **XIII** R=CH_3COO **XIV** R=H

или **XIa**) получают $\Delta^{8(9),8'(9')}$-3β, 3′β-диацетокси-7,7′-дикетооноцерадиен (**XII**), дающий при озонировании к-ту (**XIII**) или дилактол (**XIV**), гидролиз которого приводит к к-те $C_{23}H_{42}O_8$ (**XV**), теряющей при возгонке в вакууме 2 молекулы воды с образованием дикетодилактона (**XVI**). Образованием **XVI** подтверждается *транс*-ориентация OH-группы при $C_{(3')}$ и H-атома при $C_{(5')}$. В работе приведена обзорная таблица оптически деятельных циклогександикарбоновых к-т типа (**XVII**), конфигурацию которых удалось связать с конфигурацией глицеринового альдегида. Смесь 5 *г* **IV**, 36 *мл* спирта, 120 *мл* диэтиленгликоля и 40 *мл* H_2NH_2N нагревают 2 часа при 100°, добавляют при 20° 20 *г* KOH, нагревают 30 мин. при 100°, отгоняют спирт и нагревают остаток 3,5 часа при 200°. После обычной обработки получают **V**, выход 3,198 *г*, т. пл. 161—162° (из CH_2Cl_2 - CH_3OH), $[\alpha]_D$ *D* + 153° (*c* 1,26). К р-ру 3,658 *г* **V** в 40 *мл* C_6H_6 и 63 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 225 *мл* р-ра *трет*-бутилхромата в C_6H_6 (50 *мг* CrO_3/*мл*.). Смесь выдерживают 3 дня при 20° и после обработки выделяют **VI**, выход 3,644 *г* (неочищ.), т. пл. 213—215° (из CH_2Cl_2 CH_3OH), [α] *D* + 77° (*c* 1,23); диоксим, т. пл. 320—323°

(разл.). Смесь 1,187 *г* **VI**, 480 *мг* *n*- $CH_3C_6H_4SO_3H$ и 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 4 часа с медленной отгонкой р-рителя, остаток упаривают досуха и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают **VII** в виде масла, $\lambda_{макс}$ 306 *mμ*, lg ε 4,27; ИК-спектр 1742, 1235, 1655 *см*$^{-1}$ (в хлф.). Р-р 650 *мг* **VII** в 23 *мл* $CHCl_3$ и 3 *мл* CH_3OH озонируют 2,5 часа при 20°, озонид обрабатывают 10 *мл* 90%-ной HCOOH и 7 *мл* 30%-ной H_2O_2, кипячение 2,5 часа. Продукт р-ции этерифицируют CH_2N_2, полученный метиловый эфир очищают хроматографированием на Al_2O_3 и омылением водно-метанольным (1 : 1) р-ром KOH выделяют **III**, выход 119 *мг*, т. пл. 161—162° (из ацетона-гексана), [α] *D*—6° (*c* 1,04; в ацетоне). 4 *г* **XI** окисляют (аналогично **V**) до **XII**, выход 2,76 *г*, т. пл. 318—319° (из CH_2Cl_2 - CH_3OH, затем возгонка при 250° в вакууме), [α] *D* + 63° (*c* 1,06). 640 *мг* **XII** в 30 *мл* этилацетата и 30 *мл* CH_2Cl_2 озонируют 1 час при —60° (28 *мг* O_3/мин.). К р-ру добавляют 50 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *г* Zn-пыли и нагревают смесь 4 часа до 80°. Кристаллизацией кислого продукта р-ции (366 *мг*) из CH_2Cl_2-(*изо*-$C_3H_7)_2O$ выделяют **XIII** (или **XIV**), т. пл. 247—248°, [α] *D*—34° (*c* 0,80). Омыление **XIII** (или **XIV**) (кипячение 1 час с р-ром NaOH в CH_3OH-C_6H_6) приводит к **XV**, т. пл. 250—252°, [α] *D* —56° (*c* 0,90; в пиридине). 50 *мг* **XV** возгоняют в высоком вакууме при 220°, продукт хроматографируют на Al_2O_3 и C_6H_6 вымывают **XVI**, выход 20,5 *мг*, т. пл. 292—293° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α] *D* + 69° (*c* 1,01). К р-ру 2,85 *г* **VIII** в 37 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 10,2 *мл* 25%-ного р-ра CrO_3 в 80%-ной CH_3COOH, смесь выдерживают 12 час. при 20° и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1) вымывают **IX**, выход 1,501 *г*, т. пл. 83—84° (из CH_2Cl_2 - CH_3OH), [α] *D* + + 19° (*c* 1,01); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 239—241° (из CH_2C_2 CH_3OH). Смесь 1,143 *г* **IX**, 16,7 *г* CCl_3COOH и 0,837 *г* азида Na нагревают 7 час. при 65—70°, смесь выливают в воду, выдерживают 2 часа и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. C_6H_6 вымывают 274 *мг* непрореагировавшего **IX**, а смесью C_6C_6-эфир (1 : 1) и эфиром—926 *мг* **X**, т. пл. 144—145° (из ацетона), [α] *D*—153° (*c* 1,09). 831 *мг* **X** в 28 *мл* $CHCl_3$ и 3,5 *мл* CH_3OH озонируют 3,5 часа при 20°. Кислый продукт р-ции этерифицируют CH_2N_2, хроматографируют на Al_2O_3 (вымывают C_6H_6-петр. эф., 1:1) и омыляют водно-метанольным р-ром KOH, получают **III**, выход 62 *мг*. [α] *D* определены в $CHCl_3$. Исключения оговорены. Л. Б.

58147. Тетрациклические тритерпены. Гаскойн, Саймс (The tetracyclic triterpenes. Gascoigne R. M., Simes J. J. H.), Quart Revs. London Chem. Soc., 1955, 9, № 4, 328—361 (англ.)

Обзор, охватывающий все известные до настоящего времени тетрациклич. тритерпены: ланостерин, циклоартенол, циклолауденол, эбуриконовую к-ту, дегидроэбуриконовую к-ту, полипореновую к-ту А, полипореновую к-ту С, тумулозовую к-ту (полипореновую к-ту В), пиниколевую к-ту А, траметенолевую к-ту Б, эйфол, элемолевую к-ту, β-элемоновую к-ту, тирукаллол, эйфорбол, бутироспермол и оноцерин. Рассмотрены вопросы доказательства строения, стереохимии, связи со стероидами и другими классами терпенов, превращение в аналоги стероидных гормонов и др. Библ. 101 назв. С. А.

58148. Изучение составных частей китайского лечебного препарата «кандзуй». (V). Об идентичности γ-эйфорбола и эйфадиенола (α-эйфола). Муракaми, Такэмото, Инагаки (漢薬甘遂の成分研究. 第 5 報. γ-Euphorbol と Euphadienol (d-Euphol) の一致について・村上信三，竹本常松，稲垣瑞穂），薬學雑誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1169—1171 (япон.; рез. англ.)

80 *кг* измельченных корней китайского растения *Euphorbia* извлекают на холоду 10-кратным кол-вом эфира, р-ритель удаляют, остаток извлекают 3-кратным кол-вом петр. эфира, охлаждают до —10°, получают 650 *г* γ-эйфорбола (**I**), который очищают через ацетат (**II**) и выделяют гидролизом **II** 3%-ным спирт. KOH (4 часа) (см. Bauer K. H., Arch. Pharm., 1931, **269**, 213). **I**, т. пл. 114—115° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 30,6° (*c* 1,5; хлф.); **II** получен нагреванием (30 мин.) **I** с $(CH_3CO)_2O$ и пиридином, т. пл. 107—108° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 40° (*c* 2; хлф.); кроме того образуется в-во с т. пл. 162°; гидрирование **I** в смеси спирта с эфиром в присутствии PtO_2 дает дигидро-γ-эйфорбол (**III**), т. пл. 121—122° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 30,6° (*c* 1,5; хлф); гидрирование **II** (сп., Pd/C) дало ацетат дигидро-γ-эйфорбола (**IV**), т. пл. 123—124° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 34° (*c* 2; хлф). **IV** получен также ацетилированием **III** посредством $(CH_3CO)_2O$ в пиридине; бензоилирование **I** (C_6H_5COCl, пиридин, нагревание 10 мин.) дало бензоат **I**, т. пл. 137—138° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 54° (*c* 1; пиридин). Окисление **I** (лед. CH_3COOH, CrO_3) привело к γ-эйфорболу, т. пл. 119° (из сп.); $[\alpha]^{25}$ *D* + 60° (*c* 1; хлф.); оксим, т. пл. 196° (из сп.), $[\alpha]^{25}$*D* + 11° (*c* 2; хлф.); при нагревании **IV** с лед. CH_3COOH и 2 н. H_2SO_4 в течение 1 часа 20 мин. образуется ацетат изодигидро-γ-эйфорбола, выделен хроматографированием на Al_2O_3 (р-ритель петр. эф.), т. пл. 112°, (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D*—9,4° (*c* 1; хлф.). Сравнение **I** и его производных с α-эйфолом (**V**) (РЖХим, 1956, 3978) и аналогичными его производными показало, что **I** и **V** идентичны, что подтверждено также ИК-спектрами **I** и **V**. Сообщение IV см. Якугаку дзасси, 1935, 55. Л. Я.

58149. К изучению тритерпенов. Сообщение 188. Доказательства строения и конфигурации тирукаллола, эйфола, эйфорбола, элемадиеноловой и элемадиеноновой кислот. Менар, Вилер, Хистанд, Аригони, Егер, Ружичка (Zur Kenntnis der Triterpene. 188. Mitt. Beweis für die Konstitution und Konfiguration von Tirucallol, Euphol, Euphorbol, Elemadienol — und Elemadienonsäure. Menard E., Wyler H., Hiestand A., Arigoni D., Jeger O., Ruzicka L.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1517—1529 (нем.; рез. англ.)

Приведено доказательство предложенных ранее (РЖХим, 1956, 3975) ф-л эйфола (**I**) и тирукаллола (**II**). Гипотетический углеводород (**III**) предложено называть «тирукаллан» и строить названия производных **III** на основе общих правил, существующих в ряду стероидов и тритерпенов. Метиловый эфир (**IV**) элеменоновой к-ты (**V**) восстанавливают $LiAlH_4$ в Δ^8-тирукаллендиол-3β, 21 (**VI**), диацетат (**VII**) которого при неполном гидролизе при 20° дает 3 β-моноацетат **VI** (**VIII**). Обработка **VIII** *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине приводит к ацетату 21-хлор-Δ^8-тирукалленола -3 β (**IX**), восстанавливающемуся Na в *н*-C_4H_9OH до тирукалленола (**X**), который может быть получен также восстановлением ацетата Δ^8-тирукалленол-3β-аля-21 (**XI**) по Кижнеру. При этом в качестве побочного продукта образуется также и эйфенол (**XII**). Указанными превращениями установлена конфигуративная связь **I**, **II**, элемадиеноновой к-ты, элемадиеноловой к-ты (**XIII**) и эйфорбола, связь которого с **X** была доказана ранее (РЖХим, 1955, 34562). При действии CH_3SH в пиридине ацетат хлорангидрида (**XIV**) элеменоловой к-ты (**XV**) дает ацетат метилтиоэфира **XV** (**XVI**), образующий при восстановительном обессеривании со скелетным Ni 3-ацетат (**XVII**) Δ^8-тирукаллендиола -3α, 21 (**XVIII**). Другой путь синтеза **XVII** состоит в восстановлении ацетата метилового эфира **XV** (**XIX**) $LiAlH_4$ до **XVIII** и неполном омылении диацетата последнего. Получаемый из **XVII** ацетат 21-хлор-Δ^8-тиру-

калленола -3α (**XX**) при восстановлении $LiAlH_4$ дает Δ^8-тирукалленол-3α (**XXI**). Окислением ацетата **XXI** CrO_3 в CH_3COOH синтезирован ацетат Δ^8-тирукалленол-3α-диона-7,11 (**XXII**), дающий при дальнейшем окислении с SeO_2 в диоксане ацетат $\Delta^{5,8}$-тирукалладиенол-3α-триона-7, 11, 12 (**XXIII**). При действии щел. H_2O_2 **XXIII** окисляется в ацетат $\Delta^{5,8}$-3α-окси-7-кето-11, 12-секотирукалладиендиовой-11, 12 к-ты (**XXIV**), пре-

I, II, XIII; IV–XII, XIV, XVI–XXI; III; XXV; XXVIII

I $R{=}<^{OH}_{H}$, $R'{=}H$, $R''{=}CH_3$; **II** $R{=}<^{OH}_{H}$, $R'=CH_3$, $R''=H$; **IV** $R{=}O$, $R'{=}COOCH_3$, $R''{=}H$; **V** $R{=}O$, $R'{=}COOH$, $R''=H$; **VI** $R{=}<^{OH}_{H}$, $R'{=}CH_2OH$, $R''{=}H$, **VII** $R{=}<^{OCOCH_3}_{H}$, $R'=CH_2 \times OCOCH_3$, $R''{=}H$; **VIII** $R{=}<^{OCOCH_3}_{H}$, $R'=CH_2OH$, $R''=H$; **IX** $R{=}<^{OCOCH_3}_{H}$, $R'{=}CH_2Cl$, $R''{=}H$; **X** $R{=}<^{OH}_{H}$, $R'{=}CH_3$, $R''{=}H$; **XI** $R{=}<^{OCOCH_3}_{H}$, $R'{=}CHO$, $R''{=}H$; **XII** $R{=}<^{OH}_{H}$, $R'=H$, $R''=CH_3$;

XIII $R{=}<^{H}_{OH}$, $R'{=}COOH$; $R''{=}H$, **XIV** $R{=}<^{H}_{COOCH_3}$, $R'{=}COCl$, $R''{=}H$, **XVI** $R{=}<^{H}_{OCOCH_3}$, $R'=COSCH_3$, $R''=H$; **XVII** $R{=}<^{H}_{OCOCH_3}$, $R'{=}CH_2OH$, $R''{=}H$; **XVIII** $R{=}<^{H}_{OH}$, $R'=CH_2OH$, $R''{=}H$; **XIX** $R{=}<^{H}_{OCOCH_3}$, $R'=COOCH_3$, $R''=H$; **XX** $R{=}<^{H}_{OCOCH_3}$, $R'{=}CH_2Cl$, $R''{=}H$; **XXI** $R{=}<^{H}_{OCOCH_3}$, $R'=CH_3$, $R''{=}H$.

вращающийся при ацетилировании в мягких условиях в ацетоксифеноллактон (**XXV**). Аналогично из $\Delta^{5,8}$-3 β-ацетокси-7-кето-11, 12-секоланостадиендиовой-11, 12 к-ты (**XXVI**), синтезированной ранее из ланостерина (**XXVII**) (Barnes C. S., и др., J. Chem. Soc., 1952, 2339), получен антипод **XXV** (**XXVIII**). Тем самым окончательно установлено, что соединения типа **XXVII** отличаются конфигурацией при $C_{(13)}$, $C_{(14)}$, $C_{(17)}$ и $C_{(20)}$, что указывает на принципиально различный ход биосинтеза тритерпеноидов этих двух типов. К 1 *г* $LiAlH_4$ в 15 *мл* кипящего эфира добавляют р-р 360 *мг* **IV** в 25 *мл* эфира и кипятят смесь 5 час. После обработки получают **VI**, т. пл. 162—162,5° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α] *D*—8° (*c* 1,05). 100 *мг* **VI** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20°, 2 часа, образовавшийся **VII** (117 *мг*) выдерживают 18 час. при 20° с 5 *мл* абс. C_6H_6, 13,07 *мг* KOH и 1 *мл* спирта, после обработки выделяют **VIII**, т. пл. 177—179° (из CH_3OH), [α] *D*—2° (*c* 1,15). 50 *мг* **VIII**, 50 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 2 *мл* пиридина нагревают 5 час. при 100°, получают **IX**, т. пл. 126,5—127,5° (из CH_3OH), [α] *D* + 21° (*c* 0,52). 18 *мг* **IX** восстанавливают 500 *мг* Na в 10 *мл* кипящего *н*-C_4H_9OH до **X**, т. пл. 141,5—142,5° (из CH_3OH) [α] *D*—7° (*c* 0,70). 649 *мг* **XI**, 3 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и р-р C_2H_5ONa (из 2,48 *г* Na в 25 *мл* спирта) нагревают в запаянной ампуле 12 час. при 200°. Продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3, фракцию вымытую смесями петр. эфир (3 : 1, 2 : 1 и 1 : 1), кристаллизуют из CH_3OH и получают **X**, выход 114 *мг*. Маточный р-р очищают хроматографированием на Al_2O_3, ацетилируют [пиридин $(CH_3CO)_2$, 20°] и выделяют ацетат **XII**, выход 91 *мг*, т. пл. 120—121° (из CH_3OH), [α] *D* + 35° (*c* 0,92). 500 *мг* ацетата **XV**, 10 *мл* петр. эфира и 5 *г* $SOCl_2$ кипятят 2 часа, упаривают в вакууме и получают **XIV**, т. пл. 178—179° (из ацетона), [α] *D*—33° (*c* 1,09). Обработкой CH_3OH и пиридином **XIV** превращают в **XIX**, т. пл. 135—136°, [α] *D*—41,° (*c* 1,23). К р-ру 7,2 *г* **XIV** в 20 *мл* C_6H_6 добавляют р-р 12 *мл* CH_3SH в 20 *мл* пиридина и выдерживают смесь в запаянной ампуле 7 дней при 20°. Хроматографированием выделяют **XVI**, выход 5,13 *г*, т. пл. 153—153,5° (из ацетона-CH_3OH), [α] *D*—19° (*c* 0,94). Р-р 5 *г* **XVI** в эфире восстанавливают скелетным Ni (20°, 8 час.) и продукт р-ции хроматографируют, получают **XVII**, выход 3,74 *г*, т. пл. 108—109° (из CH_3OH), [α] *D*—58° (*c* 1,13). Кипячение (5 час.) 200 *мг* **XVII** в 5 *мл* CH_3OH с 20 *мл* 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH приводит к **XVIII**, т. пл. 156—157° (из CH_3OH), [α] *D*—18° (*c* 0,99), синтезированному также восстановлением **XIX** $LiAlH_4$, 640 *мг* **XVIII** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине при 20°, образовавшийся диацетат (750 *мг*) растворяют в 30 *мл* C_6H_6 и омыляют (20°, 22 часа) 7,35 *мл* 0,21 н. р-ра KOH в спирте. Продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3, петр. эфиром вымывают 77 *мг* диацетата, а смесью петр. эфир—C_6H_6—420 *мг* **XVII**. Кипятят 6 час. 500 *мг* **XVII**, 500 *мг* *n*-$CH_3C_6H_5SO_2Cl$ и 5 *мл* пиридина. После обработки получают **XX**, т. пл. 156—157,5° (из ацетона-CH_3OH), [α] *D*—32°; —34° (*c* 1,19; 0,66). 507 *мг* **XX** восстанавливают (2 часа) 5 *г* Na в 100 *мл* кипящ. *н*-C_4H_9OH до **XXI**, выход 430 *мг*, т. пл. 110—111° (из CH_3OH), [α] *D*—18° (*c* 0,72), ацетат, т. пл. 130—131° (из водн. ацетона), [α] *D*—60° (*c* 0,77). 143 *мг* ацетата **XXI** в 127 *мл* лед. CH_3COOH окисляют (45°, 4 часа и 20°, 15 час.) р-ром 95 *мг* CrO_3 в 9 *мл* 90%-ной CH_3COOH. Нейтр. продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 и петр. эфиром вымывают **XXII**, выход 105 *мг*, т. пл. 123—124° (из CH_3OH), [α] *D*—48° (*c* 0,45), $\lambda_{макс.}$ (в сп.) 273 *мμ*, lg ε 3,90. Р-р 468 *мг* **XXII** в 23 *мл* диоксана и 1,17 *г* SeO_2 нагревают в запаянной ампуле 14 час. при 195°. Нейтр. продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3, петр. эфиром вымывают **XXIII**, выход 218 *мг*, $\lambda_{макс.}$ (в сп.) 288 *мμ*, lg ε 4,0. К кипящему р-ру 190 *мг* **XXIII** в 20 *мл* спирта и 4 *мл* 30%-ной H_2O_2 добавляют 20 *мл* 1 н. р-ра KOH в спирте и кипятят смесь до прекращения выделения O_2. После обработки получают **XXIV**, выход 164 *мг*, т. пл. 207—208° (разл., из водн. ацетона), [α] *D*—90° (*c* 0,76, в CH_3OH). 879 *мг* неочищ. **XXIV**, 9 *мл* пиридина и 9 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 15 час. при 20°, добавляют лед до помутнения, выдерживают еще 3 дня при 20°, упаривают в вакууме и экстрагируют эфиром. Нейтр. продукт р-ции (249 *мг*) хроматографируют на Al_2O_3, петр. эфиром вымывают **XXV**, выход 19 *мг* (неочищ.), т. пл. 115—116° (из CH_3OH), [α] *D*—143° (*c* 0,815). Из 2 *г* **XXVI** аналогично (после добавления льда выдерживают 24 часа при 20°), получают **XXVIII**, выход 478 *мг* (неочищ.), т. пл. 115-116, [α] *D* + 146° (*c* 1,39). Приведены кривые ИК-спектров **XXV** и **XXVIII**. [α] *D* определены в $CHCl_3$, ис-

ключения оговорены. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 25769. Л. Б.

58150. К изучению тритерпенов. Сообщение 189. Об установлении экспериментальной связи стероидов с ди- и тритерпенами. II. Аригони, Калвода, Хойссер, Егер, Ружичка (Zur Kenntnis der Triterpene. 189. Mitteilung. Über die experimentelle Verknüpfung der Steroide mit Di- und Triterpenen II. Arigoni D., Kalvoda J., Heusser H., Jeger O., Ruzicka L.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 1857—1862 (нем.; рез. англ.)

(*Транс*-2-метил-2-карбоксициклогексил-1)-уксусная к-та (I), полученная ранее из эргостерина-D (РЖХим, 1956, 3972), синтезирована теперь, наряду с *цис*-изомером I (II), из трициклич. кетона (III), полученного ранее (Brossi A., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 1730) из абиетиновой к-ты. III вероятно представляет собой A/B-*транс*-соединение и под влиянием щелочи переходит в *цис*-изомер (IV). Восстановление IV по Кижнеру, Хуан-Минлону или по Клемменсену приводит к смеси углеводородов (V), эпимерных по $C_{(5)}$. Окисление V с CrO_3 дает смесь 7-кетопроизводных (VI), образующих при окислении с $C_6H_5CO_3H$ смесь лактонов (VII), омыление которой приводит к смеси фенолокислот (VIII). Озонированием VIII получают I и II. Таким образом, установлено, что стероиды и ди- и тритерпены обладают одинаковой конфигурацией при $C_{(10)}$. Суспензию 310 *мг* семикарбазона III в 200 *мл* CH_3OH, 8 *мл* воды и 0,5 *мл* конц. HCl кипятят 20 мин. После обработки получают 246 *мг* III, т. кип. 140° (т-ра бани) при 0,1 *мм*, [α] *D* + 138° (*c* 1,16). Нагревание (2 часа) смеси 3,243 *г* III с 2,1%-ным р-ром KOH в CH_3OH приводит к IV, выход 3,111 *г*, [α] *D* + +116° (*c* 1,10). 1,247 *г* IV, 10 *мл* спирта, 40 *мл* диэтиленгликоля и 6 *г* гидразингидрата кипятят 2 часа, добавляют 1 *г* KOH, удаляют спирт, нагревают 4 часа при 200° и после обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают V, выход 822 *мг*, т. кип. 125°/0,1 *мм*, [α] *D* от +38 до +59°. Смесь 212 *мг* IV, 4 *мл* лед. CH_3COOH, 1 *мл* толуола, 2,2 *г* амальгамированного Zn и 2,5 *мл* конц. HCl кипятят 20 мин., добавляя порциями 5 *мл* конц. HCl. После обработки и фильтрования через Al_2O_3 выделяют V, выход 182 *мг*, [α] *D* + 52° (*c* 0,98). К р-ру 298 *мг* V в 4 *мл* лед. CH_3COOH добавляют (20°, 30 мин.) 1,5 *мл* 25%-ного р-ра CrO_3 в водн. CH_3COOH, выдерживают 12 час. и после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают VI, выход 172 *мг*, т. кип. 144°/0,1 *мм*, [α] *D* + 33° (*c* 0,92); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 144—145° (из эф.-CH_3OH). 956 *мг* VI выдерживают 8 дней с 3,6 *мл* р-ра $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$, содержащим 18,4 *мг* активного O на 1 *мл*. К смеси добавляют эфир, промывают р-рами KJ, Na_2SO_3 и Na_2CO_3 и продукт р-ции омыляют кипячением (2 часа) с 10%-ным р-ром KOH в спирте. Продукт р-ции разделяют на неомыляемую (232 *мг*) и кислую (723 *мг*) фракции. Последнюю растворяют в 45 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* CH_3OH, озонируют 4 часа при 20° (26 *мг* O_3/мин.), кипятят (2 часа) с 20 *мл* HCOOH и 10 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2, кислый продукт р-ции этерифицируют CH_2N_2, смесь эфиров фильтруют (в C_6H_6-р-ре) через Al_2O_3, из фильтрата перегонкой выделяют фракцию (115 *мг*) с т. кип. 72—79° (т-ра бани) /0,15 *мм*, *n D* 1,4630, омылением которой (KOH в водн. CH_3OH, кипячение 12 час). получают 104 *мг* аморфных к-т. При хроматографировании последних на целлюлозе смесью ацетон-CH_3OH-вода-NH_3 (40 : 40 : : 20 : 5) вымывают I, выход 39 *мг* (неочищ.), т. пл. 140—142° (из ацетона-гексана), [α] *D* + 11,4° (*c* 1,40; в ацетоне); затем вымывают II выход 15 *мг*, т. пл. 160—162° (из ацетона-гексана. После осаждения производят возгонку в высоком вакууме при 145°), [α] *D*—5° (*c* 0,75; в ацетоне). Л. Б.

58151. Структура тирукаллола и эйфола. Уоррен, Уотлинг (The structure of tirucallol and euphol. Warren F. L., Watling K. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 1, 24—25 (англ.)

Определено строение тирукаллола (I) и эйфола (II) и доказано, что II является 20-изотирукаллолом. Окисление тирукаллодиенола дает тирукалладиенон, т. пл. 62°, [α]*D* + 13,7°, который восстанавливают до тирукалладиена (III), т. пл. 54°, [α]*D* —21°. При окислении III CrO_3 получают триснортирукаллендионовую к-ту (IV), т. пл. 268—270°, [α]*D* —16°. Метиловый эфир IV, т. пл. 171—172°, [α] *D* —16,5°, восстанавливают Zn в CH_3COOH в метиловый эфир триснортирукалландионовой (V) к-ты, т. пл. 258—260°, [α]*D* —176°, при действии на который C_6H_5MgBr получают 7,11-дикето-24-окси-24, 24-дифенилтриснортирукаллан (VI),

I R = OH, R′ = H_2, R″ = ···$C(CH_3)$(···H)$CH_2CH_2CH = C(CH_3)_2$; II R = OH, R′ = H_2, R″ = ···$C(CH_3)$(— H)$CH_2CH_2CH = C(CH_3)_2$; V R = H, R′ = O, R″ = $CHCH_3CH_2CH_2COOCH_3$; IX R = H, R′ = O, R″ = $C(CH_3) = CHCH = C(C_6H_5)_2$

т. пл. 210—212°, [α]*D* —113°. Дегидратация VI J в C_6H_6 дает 7,11-дикето-24,24-дифенил-Δ^{23}-триснортирукаллен (VII), т. пл. 196—197°, [α]*D* —163°. Последовательное действие на VII N-бромсукцинимида и пиридина приводит к 7,11-дикето-24,24-дифенил-$\Delta^{8,20(22),23}$-триснортирукаллатриен (VIII), т. пл. 216—217°, [α]*D* +21,6°. Восстановление VIII Zn-пылью в CH_3COOH дает 7,11-дикето-24,24-дифенил-$\Delta^{20(22),23}$-триснортирукалладиен (IX), т. пл. 199—200°, [α]*D* —137°. Аналогичная серия р-ций, проделанная ранее (Christen, Jeger, Ruzicka, Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1675) с эйфадиеном была повторена авторами. Подтверждены физ. свойства всех соединений. При действии N-бромсукцинимида на 7,11-дикето-24,24-дифенил-Δ^{23}-триснорэйфен образуется VIII, этими превращениями и доказывается изомерия I и II по атому $C_{(20)}$. С. А.

58152. Тритерпеноиды I. Энтагеновая кислота — новый тритерпеноид из семян ***Entada pursaetha*** **DC. Чакраварти, Рой, Баруа** (Triterpenoids I: Entagenic acid — a new triterpenoid from the seeds of *Entada pursaetha* DC., Chakravarti D., Roy J. K., Barua A. K.), Sci. and Culture, 1954, **20**, № 4, 199—200 (англ.)

Из семян *Entada pursaetha* DC. выделен сапогенин $C_{30}H_{48}O_5$ (I), т. пл. 293—296°, названный энтагеновой к-той. Монометиловый эфир I, т. пл. 243—245°; триацетильное производное I, т. пл. 180—181°; монобромлактон I, т. пл. 263—264°; ацетонильное производное I, т. пл. 200—201°. На основании инфракрасных спектров поглощения I и его производных установлено, что I представляет собой новый тритерпеноид, содержащий две гидроксильные группы, одну карбоксильную группу и двойную связь в положении βγ или γδ. Н. М.

58153. Тритерпеноиды. II. Энтагеновая кислота — новая тритерпеновая кислота из семян растения ***Entada phaseoloides*** **Merrill** (Syn. *E. Pursaetha D. C.*, *E. Scandens* Benth.) **Баруа** (Triterpenoids II:

Entagenic acid — a new triterpene acid from the seeds of the plant *Entada phaseoloides* Merrill (Syn. *E. Pursaetha D. C.*, *E. Scandens* Benth.), Barua A. K.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 1, 44—45 (англ.)

Энтагеновая к-та (I) $C_{30}H_{48}O_5$, т. пл. 310—315° (разл.), выделенная ранее (см. пред. реф.) из семян растения *E. phaseoloides*, Merrill, дает с CH_2N_2 монометиловый эфир (II), т. пл. 243—245°, омыляющийся лишь с большим трудом. Триацетат I, т. пл. 188—189°. Монотозилат II, т. пл. 151—152°. На том основании, что I при обработке Br_2 в CH_3COOH переходит в γ-бромлактон (III), т. пл. 263—264°, авторы предполагают наличие в I β,γ-или γ,δ-двойной связи по отношению к COOH-группе. При обработке II ацетоном и конц. HCl (к-той) получено ацетонильное производное II, т. пл. 200—201°. Окисление II HJO_4 в CH_3OH привело к продукту с т. пл. 195°. На основании полученных данных авторы заключают, что I содержит COOH-группу при $C_{(17)}$, α-гликольную систему, не находящуюся в кольце *A*, и $\Delta^{12(13)}$-двойную связь. Сняты инфракрасные спектры I, II и III. Г. С.

58154. О действии галогенидов фосфора на урсоловую кислоту и ее метиловый эфир. Сообщение I. Влияние треххлористого фосфора. Сюрья (Über die Einwirkung der Phosphorhalogenide auf die Ursolsäure und deren Methylester. I. Mitteilung: Einfluss von Phosphortrichlorid. Syrjä Niilo), Suomen kem., 1955, **28**, № 12, B174—B176 (нем.)

Описано получение 3-фосфито-$\Delta^{12\ 13}$-28-урсеновой к-ты (I) и ее метилового эфира (Ia). Смесь 1 *г* урсоловой к-ты (II), 30 *мл* тетрагидрофурана и 0,5 *мл* PCl_3 кипятят 3 мин., добавляют 1 *мл* воды, удаляют р-ритель, остаток растворяют в 20 *мл* воды и нагревают до кипения. Получают 1,1 *г* I, т. пл. 189—190° $[\alpha]^{16}D+$ $+56{,}8°$. Метиловый эфир II (IIa) получен по ранее описанному методу Sell H. M. (J. Biol. Chem., 1938, 126, 501), т. пл. 169—170°, $[\alpha]^{21}D$ $+62{,}8°$. Смесь 2,1 *г* IIa, 50 *мл* сухого эфира, 0,05—0,1 *мл* пиридина и 1,4 *мл* PCl_3 нагревают до кипения и разлагают водой, получают 1,9 *г* Ia, т. пл. 196—197°, $[\alpha]^{20}D$ $+46{,}2°$. К-та I и эфир Ia устойчивы к действию к-т и щелочей. С. А.

58155. Стероиды и тритерпеноиды грейпфрута (*Citrus paradisi*, Macfadyen). **Часть I. Вейцман, Мейселс, Мейжер** (Steroids and triterpenoids of grapefruit (*Citrus paradisi*, Macfadyen). Part I. Weizmann Anna, Meisels Alex, Mazur Yehuda), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1173—1177 (англ.)

Установлено, что неомыляемая фракция масла, полученного из кожуры грейпфрута *Citrus paradisi* Macfadyen, содержит 22-дигидростигмастерин(β-ситостерин) (I) и тритерпеноидный кетон фриделин (II). 5 *кг* масла, полученного из кожуры грейпфрутов, перегоняют при 75-76° в вакууме 25—28 *мм*, получают 4,5 *кг* дистиллата, содержащего сырой лимонен. Из остатка отгоняют летучие с водяным паром, а остаток кипятят 1 час с 1,5 *л* петр. эфира. Экстракт упаривают и остаток (196 *г*) кипятят 2 часа с 2 *л* 4%-ного спирт. р-ра KOH и 100 *мл* C_6H_6, р-р упаривают до объема 1 *л*, добавляют 5 *л* воды и экстрагируют эфиром неомыляемую часть (109 *г*), которую после удаления эфира растворяют в 2 *л* горячего CH_3OH. Р-р упаривают до объема 1,1 *л* и отделяют 15,7 *г* масла, оставшийся р-р концентрируют до 300 *мл* и оставляют на 12 час. при 0°. Выделяют 17 *г* кристаллов, из которых кристаллизацией и последующим хроматографированием получают 4 *г* I, т. пл. 139—140°. $[\alpha]^{18}D-35°$; ацетат, т. пл. 129—130°; $[\alpha]^{18}$ $D-44°$; бензоат, т. пл. 146—147°, $[\alpha]^{18}$ $D-12°$; *м*-динитробензоат, т. пл. 200—201°, $[\alpha]^{18}D-11°$. Р-р 100 *мг* ацетата I в 30 *мл* CH_3COOH гидрируют в присутствии 50 *мг* PtO_2. После удаления р-рителя остаток растворяют в смеси 15 *мл* CCl_4, 5 *мл* $(CH_3CO)_2$, 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 и добавляют 1 *мл* воды, получают ацетат стигмастанола, т. пл. 135—136°, $[\alpha]$ $D+14°$. 30 *кг* масла кожуры грейпфрута перегоняют в вакууме, остаток 2240*г* экстрагируют петр. эфиром, после удаления которого остается 1880 *г* в-ва. Его кипятят с 10 *мл* CH_3OH и получают темнокрасный р-р (А) и остаток (Б). К р-ру А прибавляют р-р 300*г* KOH в 1 *л* CH_3OH и кипятят 2 часа. Остаток Б гидролизуют смесью 5 *л* CH_3OH, 1 *л* C_6H_6, 150 *г* KOH. Неомыляемые фракции от А и Б экстрагируют эфиром, объединяют и нагревают с 6 *л* CH_3OH, р-р отфильтровывают и концентрируют до объема 3 *л*. Получают 99 *г* кристаллич. продукта, который суспендируют в 1 *л* пентана и хроматографируют на Al_2O_3. Выделяют 2,6 *г* II, т. пл. 256—257° (267—268° в вакууме), $[\alpha]^{18}D+19°$, $\nu_{макс}$ (KBr) 1709 $см^{-1}$; энолбензоат II (C_6H_5-COCl, 170—195°, 2 часа), т. пл. 255—256° (266—267° в вакууме), $[\alpha]^{18}$ $D+59°$; оксим II (сп., C_6H_6, $NH_2OH \cdot HCl$, пиридин, кипячение 2 часа), т. пл. 280—282° (разл.), 287—289° (разл.; в вакууме), $[\alpha]^{18}$ $D+56°$. Все приведенные $[\alpha]$ D измерены в $CHCl_3$. С. А.

58156. О фитостерине, выделенном из корней *Glycyrrhiza glabra*. Ромео, Карелли (Su un fitosterolo isolato dalle radici di «*Glycyrrhiza glabra*». Romeo Aurelio, Carelli Vincenzo), Ann. chimica, 1955, **45**, № 12, 1146—1158 (итал.)

Измельченные корни *Glycyrrhiza glabra* экстрагируют петр. эфиром (т. кип. 40—70°) 60 час. Полученную вытяжку промывают 2 н. NaOH (кислая фракция составляет 0,2% от веса корней), затем промывают 2 н. HCl, водой, упаривают, получают нейтр. фракцию, выход 0,6% от веса корней. 50 *г* нейтр. фракции в 200 *мл* спирта кипятят 4 часа с р-ром 20 *г* KOH в 200 *мл* спирта, упаривают в вакууме, добавляют воды, извлекают эфиром. Эфирную вытяжку выпаривают, остаток хроматографируют на нейтр. Al_2O_3, вымывают смесью петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1) фитостерин (I) $C_{27-29}H_{46-50}O \cdot 5H_2O$, т.пл. 135—136° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D-34°$ (*c* 0,655; хлф.), выход 0,01% от веса корней. I дает ацетат (II), т. пл. 122—123° (из сп.), $[\alpha]^{20}$ $D-37°$ (*c* 0,650; хлф.); бензоат (III), т. пл. 144—145°, $[\alpha]^{20}$ $D-15°$ (*c* 1,468; хлф.). При окислении I изопропилатом Al в толуоле + циклогексанон (добавка изопропилата Al и кипячение с отгонкой 1,5 часа) образуется кетон (IV), $C_{27-29}H_{44-48}O$, т. пл. 85—86° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D+$ $+78°$ (*c* 1,624; хлф.), выделен хроматографией на Al_2O_3, вымывание смесью C_6H_6-эфир (90—10). По титрованию р-ром надбензойной к-ты в $CHCl_3$ I и II обнаруживают одну двойную связь. I дает положительную р-цию Либермана и осаждается спирт. р-ром дигитонина. На основании свойств I, сравнения т-р плавления, $[\alpha]^{20}$ D I и II с таковыми для β-ситостерина (V) и медикагостерина (VI); сравнения рентгенографич. данных I и II с таковыми для V и VI; сравнения ИК-спектров I, эргостерина и его гидрата, гидратов V, γ-ситостерина и стигмастерина; сравнения M_D I, II и III и сравнения M_D II, III и IV с аналогичными производными Δ^5-и Δ^7-стенолов для I дана частичная структура фитостерина- 3 с двойной связью в положении 5—6. Л. Я.

58157. Химическое исследование *Euphorbia acualis* Roxb. **Кханна** (Chemical examination of *Euphorbia acualis* Roxb. Khanna N. M.), Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 5, 110—111 (англ.)

Из корней *Euphorbia acualis* Roxb. изолирован стерин $C_{27}H_{46}O_2$ (I), выход 0,2%, т. пл. 118°, $[\alpha]^{18}D+44°$ (диоксан). I присоединяет одну молекулу Br_2; дает р-цию Либермана. Р-р I с конц. H_2SO_4 дает кроваво-красное окрашивание. I возгоняется при 140° и 10^{-3} *мм*,

образует ангидросоединение $C_{27}H_{44}O$ (**II**), т. пл. 110°. Ацетильные производные **I** и **II** имеют т. пл. 104° и $[\alpha]^{20} D + 48{,}5°$ (в диоксане). Кроме **I** выделены в-ва (A) и (B). В-во A $C_{31}H_{64}O$, т. пл. 85° (из CH_3OH) восстанавливает р-р Фелинга, образует некристаллич. ацетат. В-во B, $C_{34}H_{54}O_2$, т. пл. 113—114°; восстанавливает р-р Фелинга. Показано, что омыляемая фракция содержит насыщенные к-ты (стеариновую и пальмитиновую) и ненасыщенные к-ты (линолевую и линоленовую). А. П.

58158. Замещение вторичных гидроксильных групп сульфогруппой. Й о д е р (The replacement of secondary hydroxyl groups by sulfonic acid substituents. Y o d e r L e s t e r), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1317—1321 (англ.)

Описано окисление *п*-толуолсульфонатов S-замещ. изотиомочевины (ТСТ) общей ф-лы $RS(-NH)NH_2 \cdot C_7H_7SO_3H$ (R — остаток вторичного спирта) при помощи H_2O_2 и $HCOOH$ в соответствующие сульфоновые к-ты. ($R = SO_3H$). Двойные связи в исходных спиртах могут быть предварительно защищены бромированием и после окисления восстановлены дебромированием с NaJ или превращены в конъюгированную систему двойных связей при помощи хинолина. Р-р 2,5 *г* ТСТ холестерина (I) (приготовление Rolls и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3324) в 40 *мл* 98%-ной HCOOH охлаждают до 30° и приливают по каплям при т-ре <35° 4 *мл* 30%-ной H_2O_2. По окончании нагревают в течение 1 часа до 50°, фильтруют и добавляют к фильтрату 20 *мл* воды и 0,3 *г* MgO. Смесь упаривают в вакууме, получают с выходом 92% Mg-соль, которую обрабатывают 15 *мл* р-ра 1,5 *г* бруцина в $CHCl_3$, а затем дважды встряхивают с 10%-ной CH_3COOH и один раз с водой. Р-р $CHCl_3$ упаривают при 55°, остаток растворяют в CH_2Cl_2, снова упаривают в вакууме, растворяют горячий остаток в 15 *мл* кипящего метилэтилкетона и получают бруциновую соль 5-окси-6-формоксихолестан-3 β-сульфокислоты, выход 2,6 *г*, т. пл. 255—256°, $[\alpha]^{25} D - 19{,}5°$ ($CHCl_3$). К суспензии 0,01 моля **I** в 50 *мл* 98%-ной HCOOH приливают по каплям сначала р-р 1,1 моля Br_2 в 20 *мл* HCOOH и затем 6 *мл* 30%-ной H_2O_2, выдерживают смесь 1 час при 35—40° (охлаждение), нагревают 20 мин. при 50° (баня), охлаждают и добавляют 100 *мл* воды и 0,8 *г* MgO. Выделенную Mg-соль обрабатывают сначала 30 *мл* 5%-ного р-ра Mg $(CH_3COO)_2$, затем 70 *мл* ацетона, сушат на воздухе и получают Mg-соль 5,6-дибромхолестан -3 β-сульфокислоты (**II**), выход 6,2 *г*. Смесь **II**, 3 *г* NaJ, 75 *мл* спирта и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, обесцвечивают р-ром $NaHSO_3$, отгоняют р-рители в вакууме, к остатку приливают р-р 4,5 *г* бруцина в 25 *мл* $CHCl_3$ и после обычной обработки получают бруциновую соль Δ^5-холестен-3 β-сульфокислоты (**III**), выход 5 *г*, т. пл. 199—200°, $[\alpha]^{25} D - 20{,}8°$ ($CHCl_3$). 2,4 *г* **II** обрабатывают в 15—20 *мл* $CHCl_3$ 1,2 *мл* хинолина, встряхивают с 10%-ной CH_3COOH, отгоняют $CHCl_3$ в вакууме, остаток нагревают 1 час при 95° в вакууме водоструйного насоса с 15 *мл* хинолина, к остатку добавляют р-р 2 *г* бруцина в 15 *мл* $CHCl_3$, обрабатывают как описано выше и получают бруциновую соль $\Delta^{4,6}$-холестадиен-3 β-сульфокислоты (**IV**), выход 1,9 *г*, которую для окончательной очистки от хинолина переводят в Ca-соль и затем снова в **IV**, выход 1,7 *г*, т. пл. 207—209°, $[\alpha]^{25} D$-21,3° ($CHCl_3$). Р-р 5 *г d*-борнеола (**V**) в 15 *мл* пиридина обрабатывают 1,5 моля *п*-$C_7H_7SO_2Cl$, на следующий день экстрагируют эфиром с небольшим избытком 10%-ной HCl, промывают, отгоняют эфир в вакууме и получают *d*-борнеол-*п*-толуолсульфонат, выход 11 *г*. Смесь 12,5 *г* последнего, 70 *мл изо*-C_3H_7OH и 0,08 моля тиомочевины кипятят 12 час., удаляют р-ритель в вакууме при 60° (баня), остаток обрабатывают водой, ацетоном, сушат на воздухе и получают ТСТ **V** (**VI**), выход 11 *г*, т. пл. 178° (из *изо*-C_3H_7OH). Р-р 2 *г* **VI** в 20 *мл* эфира обрабатывают при охлаждении 5,2 *мл* 1,01 н. р-ра CH_3ONa/CH_3OH, фильтруют *п*-$C_7H_7SO_3Na$, фильтрат добавляют к смеси 5 *мл* HCOOH и 15 *мл* эфира, отгоняют р-ритель при 50°, полученное производное растворяют в 15 *мл* 98%-ной HCOOH, охлаждают до 20° и обрабатывают 2,5 *мл* 30%-ной H_2O_2. После обработки, аналогичной при получении **II** и **III**, выделяют бруциновую соль *d*-борнил-2-сульфокислоты, т. пл. 275—280° (разл.: из метилэтилкетон-бзл.), $[\alpha]^{25} D$—18° ($CHCl_3$). ТСТ 3-гептанола (**VII**) получают из 9,6 *г* *п*-толуолсульфоната гептилового спирта кипячением (20 час.) с тиомочевиной как при получении **VI**, выход 6,5 *г*, т. пл. 130° (из *изо*-C_3H_7OH). Из 3,5 *г* **VII**, аналогично вышеописанному, получают 0,9 *г* Mg-соли гептил-3-сульфокислоты и превращают ее в бруциновую соль, выход 1,6 *г*, т. пл. 245—246°, $[\alpha]^{25} D - 22{,}3°$ ($CHCl_3$). М. Б.

58159. Инфракрасные спектры 20-оксистероидов и их эфиров. У и г г и н с, К л а й н (Infrared spectra of 20-hydroxysteroids and their esters. W i g g i n s H. S., K l y n e W.), Chemistry and Industry, 1955, № 45, 1448 (англ.)

Изучена возможность идентификации изомерных форм 20-оксистероидов, их ацетатов и бензоатов по ИК-спектрам поглощения. Найдено, что α-формы 3,20-диолов имеют полосы, расположенные между 950—957 *см*$^{-1}$, а β-формы — между 963—970 *см*$^{-1}$. Это справедливо и для 5-α-прегнан-20-олов (частота 957 *см*$^{-1}$ (20-α) частота 965 *см*$^{-1}$ (20 β-ол.)). Для 20 β-ацетатов характерна интенсивная полоса 1068—1080 *см*$^{-1}$. Эта полоса в α-изомерах отсутствует. В 5α- и Δ^5-20 β-бензоатах наблюдается полоса 1040—1050 *см*$^{-1}$, отсутствующая в α-изомерах. Напротив, в 5 β-производных эта полоса характерна именно для 20 α-изомеров. Ю. Е.

58160. Стероиды. XIV. Строение так называемых α-окиси и β-окиси холестенона-3. М о р и, М у к а в а (Steroids. XIV. The structures of the so-called α-oxide and β-oxide of Δ^5-cholesten-3-one. M o r i S u s u m u, M u k a w a F u m i k a z u), Proc. Japan Acad., 1955, **31**, № 8, 532—537 (англ.)

Показано, что так называемая α-окись холестенона (**I**), образующаяся при окислении Δ^4-холестенона-3 (**II**) гидроперекисью бензоила, обладает не строением (**Ia**), как предполагалось ранее (Urushibara J., Chuman M., Bull. Chem. Soc. Japan, 1949, **22**, 273), а является лактоном 4-окси-3,4-секо-Δ^5-холестеновой-3 к-ты (**Iб**). **I** не изменяется при обработке HCl или HBr в $CHCl_3$ при 20° или при кипячении (8 час.) с CH_3COOH и присоединяет бром с образованием дибромида. При каталитич. гидрировании **I** дает смесь продуктов, из которой был выделен лактон 4-окси-3,4-секо-копростановой-3 к-ты (**III**), а при восстановлении $LiAlH_4$ **I** превращается в 3,4-секо-Δ^5-холестендиол-3,4 (**IV**), образующий при окислении CrO_3 в пиридине к-ту Дильса (**V**). Так называемая β-окись холестенона (**VI**), образующая наряду с **I** при окислении **II**, в действительности представляет собой **Ia**. Обработка **VI** HCl или HBr приводит к 6β-хлорхолестанол-5-ону-3 (**VII**) или к соответствующему 6β-бромпроизводному (**VIII**), полученному также из 5α, 6α-оксидохолестанола-3β (**IX**), который присоединяет HBr с образованием 6β-бромхолестандиола-3β, 5 (**X**), дающего **VIII** при окислении CrO_3. **VI** может быть получен непосредст-

венно из **IX** окислением CrO_3 в пиридине. К р-ру 80 *мг* **I** в $CHCl_3$ добавляют р-р брома в CH_3COOH, выдерживают смесь 1 час при 20°, выливают в воду и выделяют дибромпроизводное **I**, т. пл. 142—144° (разл., из ацетона-CH_3OH). 200 *мг* **I** гидрируют в смеси эфира с CH_3COOH (1:1) над PtO_2 и продукт р-ции (80 *мг*) хроматографируют на Al_2O_3; бензолом вымывают неидентифицированное в-во с т. пл. 125—127°, а вымыванием смесью CH_3OH с эфиром выделяют **III**, выход 35 *мг*, т. пл. 156—157°. Эфир. р-р 400 *мг* **I** добавляют к суспензии 200 *мг* $LiAlH_4$ в эфире (20°, 25 мин.) и кипятят смесь 40 мин.; после обработки получают **IV**, выход 320 *мг*, т. пл. 128—129° (из ацетона). 150 *мг* **IV** окисляют CrO_3 (100 *мг*) в пиридине (15°, 4 часа); после обычной обработки выделяют **V**, т. пл. 287—289° (из водн. диоксана); диметиловый эфир, т. пл. 69°. Обработкой 50 *мг* **VI** конц. HCl (4 *мл*) в $CHCl_3$ (20°, 15 мин.) синтезируют **VII**, выход ~100%, т. пл. 207—208° (разл., из петр. эф.-ацетона). Аналогично взаимодействием **VI** с конц. HBr получают **VIII**, т. пл. 181° (разл., из ацетона). Кипячение **VII** или **VIII** в спирте (30 мин.) приводит к 6α-окси-Δ^4-холестенону-3, т. пл. 158°, а кипячение **VIII** с Zn-пылью в CH_3COOH — к **II**. Смесь 100 *мг* **IX**, 70 *мг* CrO_3 и 60 *мл* пиридина выдерживают 24 часа при 10—15°; после обычной обработки выделяют **VI**, т. пл. 120—121°. Кипячением с Na_2CO_3 в спирте (30 мин.) превращают **X** в **IX**, т. пл. 136—139° (из этилацетата), а кипячением **X** с водн. спиртом (1,5 часа) получают холестантриол-3β,5,6β, т. пл. 235—236° (из CH_3OH). Восстановление **X** Zn-пылью в CH_3COOH (кипячение 1 час) и последующее ацетилирование с помощью CH_3COOH (кипячение 30 мин.) приводят к 3,6-диацетату холестантриола-3β,5,6β, т. пл. 162—165° (из CH_3OH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 35970. Л. Б.

58161. Синтез желчных стерокислот. XIX. Частичный синтез триокси-24-метилгомохолана и триокси-24-метилбисгомохолана. Сено (The synthesis of stero-bile acids. XIX. The partial synthesis of trihydroxy-24-methyl-homocholane and trihydroxy-24-methyl-bishomocholane. Seno Hirofumi), Proc. Japan Acad., 1955, **37**, № 8, 578—581 (англ.)

Р-цией амида (**I**) триацетата норхолевой к-ты (**Ia**) с *втор*-C_4H MgBr синтезирован 3α,7α,12α-триоксибиснорхолил-втор-бутилкетон, восстановленный по Кижнеру в 3α, 7α, 12α-триокси-24-метилбисгомохолан (**II**). Окислением **II** CrO_3 получен 3, 7, 12-трикето-24-метилбисгомохолан (**III**). Аналогично конденсацией **I** с *изо*-C_3H_7MgBr синтезирован 3α, 7α, 12α-триоксибиснорхолилизопропилкетон, превращенный через 3α,7α,12α-триокси-24-метилгомохолан (**IV**), в 3,7,12-трикето-23-метилгомохолан. 10 *г* хлорангидрида **Ia** перемешивают 15 мин. с конц. р-ром NH_3; после обычной обработки выделяют **I**, выход 7,5 *г*, т. пл. 92—95° (из петр. эф-C_6H_6). К р-ру *втор*-C_4H MgBr (из 4,864 Mg и 27, 482 *г втор*-C_4H Br) в эфире добавляют (30 мин.) эфирный р-р 11,4 *г* **I**, смесь кипятят 3 часа, продукт р-ции (7,5 *г*) омыляют кипячением (1 час) с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH и хроматографируют на Al_2O_3. Продукт (3 *г*), вымытый смесью этилацетата с ацетоном (1 : 4), кипятят 30 мин. с 20 *мл* триэтиленгликоля, 15 *г* гидразингидрата и 2 *г* NaOH, отгоняют воду, кипятят остаток 30 мин. при 198—200°. Продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3; смесью эфир-петр. эфир (1 : 3), этилацетатом и смесью этилацетат-ацетон вымывают **II**, выход 540 *мг* (неочищ.), т. пл. 186° (из ацетона). К р-ру 100 *мг* **II** в 20 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра CrO_3 в лед. CH_3COOH (30 мин.). Через 1 час (20°) водой осаждают **III**, т. пл. 232° (из ацетона и CH_3OH); триоксим, т. пл. 245° (из CH_3OH). К р-ру 10 *г изо*-C_3H_7 MgBr в эфире добавляют эфир. р-р 10 *г* **I** и смесь кипятят 3 часа. Продукт р-ции (8,5 *г*) гидролизуют (10%-ный р-р KOH в CH_3OH, кипячение 1 час), очищают хроматографированием на Al_2O_3, восстанавливают по Кижнеру в условиях синтеза **II** и выделяют **IV**, выход 1,4 *г*, т. пл. 175—175,5° (из ацетона). Обработка **IV** CrO_3 в лед. CH_3COOH (аналогично окислению **II**) приводит к 3,7,12-трикето-23-метилгомохолану, т. пл. 235° (из ацетона и CH_3OH); триоксим. т. пл. 259—260° (из CH_3OH). Сообщение XVIII см. РЖхим, 1956, 35976. Л. Б.

58162. О 3,6-дизамещенных стероидах. Сообщение III. О 3,6-диоксиаллохолановых кислотах. Юстони, Пессина (Sopra gli acidi 3,6-diossi-allo-colanici. Nota III. Sugli steroidi 3,6-disostituiti. Justoni R., Pessina R.), Farmaco. Fd. scient., 1956, **11**, № 1, 72—86 (итал.)

В продолжение прошлой работы (сообщение II см. РЖхим, 1955, 26304) синтезированы ранее неизвестные 3α, 6α-диокси-аллохолановая (**I**) и 3β, 6α-диоксиаллохолановая (**II**) к-ты и воспроизведен синтез 3β,6β-диоксиаллохолановой (**III**) (Sugiyama, J. Biochem. (Japan), 1937, 25, 157) и 3β, 6β-диоксиаллохолановой (**IV**) к-т (Windaus A., Liebigs Ann. Chem., 1926, 447, 233). На основании превращений **I**—**IV** и литературных данных подтверждена конфигурация **IV** и в связи с этим и остальных трех эпимерных к-т **I**—**III**. 0,25 моля метилового эфира α-гиодезоксихолевой к-ты (**V**) окисляют посредством CrO_3 в CH_3COOH (Hoehn W. M., Lins K. J., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 1356), выливают в 4 объема воды, нейтрализуют на 4/5 $NaHCO_3$, извлекают C_6H_6, выпаривают в вакууме, обрабатывают эфиром, фильтруют, фильтрат упаривают наполовину, добавляют гексан до помутнения, через 70 час. (холодильник) получают еще порцию метилового эфира 3α-окси-6-кетохолановой к-ты (**VI**), выход 60,5 *г*, т. пл. 141—142° (из 80%-ного CH_3OH). 60 *г* **VI** омыляют кипячением (4 часа) с р-ром 90 *г* KOH в 420 *мл* CH_3OH и 180 *мл* воды, выливают в разб. HCl, получают 3α-окси-6-кетоаллохолановую к-ту (**VII**), маточный р-р выпаривают досуха, остаток кипятят с 1 н. KOH (45 мин.) и подкислением водн. р-ра образовавшейся K-соли при 50—60° HCl выделяют еще **VII** (операцию повторяют еще раз), общий выход **VII** 75% (47,7% на **V**). К р-ру 40 *г* **VII** в 3,5 *л н*-пропанола при кипячении добавляют 240 *г* стружек Na, разбавляют 1,5 *л* воды, удаляют в вакууме *н*-пропанол, отделяют Na-соль центрифугированием. Водн. р-р соли подкисляют, получают 32,3 *г* **I**, т. пл. 227—228° (из 70%-ного сп.), метиловый эфир (**I**, CH_2Cl_2, CH_2N_2, 20°) выделен хроматографией на Al_2O_3, т. пл. 165—166° (из бзл.). 10 *г* **I** кипятят с 7 *г* скелетного Ni с 30 *мл* циклогексанона в толуоле 12 час., полученный продукт обрабатывают хлорангидридом янтарной к-ты в пиридине, удаляют неацилируемую часть обработкой этилацетатом и петр. эфиром, выделяют 1,8 *г* метилового эфира 3,6-дикетоаллохолановой к-ты, т. пл. 147—149°. Смесь сукционилпроизводных этерифицируют посредством CH_2N_2 и обрабатывают реактивом Р Жирара, кипячением полученного продукта со 150 *мл* спирта и 200 *мл* 1 н. NaOH в течение часа, упариванием в вакууме и завершением омыления кипячением в течение 30 мин. получают 6,2 *г* 3-кето-6α-оксиаллохолановой к-ты (**VIII**), т. пл. 199—199,5° (из сп.); оксим, т. пл. 225—226° (из разб. сп.); строение **VIII** подтверждено превращением в метиловый эфир 3-кето-Δ^4-холеновой к-ты путем нагревания тозильного производного метилового эфира **VIII** с коллидином (кипячение, 4 часа). Аналогично **I** из **VIII** получают 2,5 *г* **II**, т. пл. 233—234° (из 60%-ного сп.). **II** получена также другим путем. 25 *г* **V** окисляют посредством CrO_3 (Windaus, Bohne, Ann., 1923, **433**, 278) до 3,6-дикетохолановой к-ты (**IX**), выход 19,5 *г*, превращают **IX** в 3,6-

дикетоаллохолановую к-ту (**X**) (Windaus, Ann., 1926, 447, 233) и **X** восстанавливают Na до **II**, общий выход **II** (на **V**) 74%. К р-ру 1 *г* **IV** в 50 *мл* 80%-ной CH_3COOH при —10° добавляют р-р 200 *мг* CrO_3 в 1,6 *мл* 80%-ной CH_3COOH, через час медленно поднимают т-ру до 22°, на следующий день выливают в 200 *мл* воды, получают 650 *мг* (из 80%-ного сп.) 3β-окси-6-кетоаллохолановой к-ты (**XI**), которую восстанавливают (Na, *н*-пропанол) до **II**. **X** частично гидрируют (CH_3COOH, PtO_2) (Wieland H., Dane E., Z. physiol. Chem., 1933, **215**, 12), получают **XI**, которую обычным путем переводят в **II**. Л. Я.

58163. О 3,6-дизамещенных стероидах. Сообщение IV. Приготовление 3α, 6α-диоксиаллопрегнанона-20. Юстони, Пессина (Preparazione del 3α, 6α-diossi-allo-pregnan-20-one. Nota IV. Sugli steroidi 3,6-disostituiti. Justoni R., Pessina R.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 1, 87—91 (итал.)

Деградацией боковой цепи 3α, 6α-диоксиаллохолановой к-ты (**I**) (см. пред. реф.) получен 3α, 6α-диоксиаллопрегнанон-20 (**II**), оказавшийся идентичным в-ву А31, выделенному ранее из мочи беременных женщин (Barton D. H. K., Klyne W., Chemistry and Industry, 1948, 755). Р-р 20 *г* метилового эфира **I** в толуоле обрабатывают эфир. р-ром C_6H_5MgBr (из 20 *г* Mg), упаривают, после обычной обработки получают 3α, 6α-диоксинораллохоланилдифенилкарбинол (**III**), дополнительные кол-ва **III** выделяют после удаления р-рителя из маточного р-ра извлечением горячим спиртом, общий выход **III** 87%, т. пл. 250—251° (из сп.). **III** кипятят с $(CH_3CO)_2O$, хроматографией на Al_2O_3 в C_6H_6 выделяют 1-(3α,6α-диацетокси-*бис*-нор-аллохоланил)-2,2-дифенилэтилен (**IV**), выход 96%, т. пл. 95—96° (из CH_3OH), омыление **IV** 1%-ным метанольным NaOH дает 1-(3α, 6α-диокси-*бис*-нор-аллохоланил)-2,2-дифенилэтилен, т. пл. 229—230°. 20 *г* **IV** обрабатывают 7,35 *г* N-бромсукцинимида в CCl_4 и полученное бромпроизводное дегидробромируют действием 2-этилпиридина и затем омыляют спиртовым KOH, получают 1-(3α, 6α - диокси-этиоаллохоланил)-1-метил-4,4-дифенилбутадиен-1,3 (**V**), выход 79%, т. пл. 199—199,5° (из ацетона). **V** ацетилируют посредством $(CH_3CO)_2O$ в пиридине при 20°, получают 13,9 *г* 1-(3α, 6α-диацетокси-этио-аллохоланил)-1-метил-4,4-дифенилбутадиена-1,3 (**VI**), т. пл. 102—103° (из 85%-ного сп.). **VI** окисляют обычным способом посредством CrO_3 в CH_3COOH, кетонную фракцию выделяют с помощью реактива *P* Жирара, омыляют кипячением с 43%-ным K_2CO_3 в 60%-ном CH_3OH, получают **II**, выделяют и очищают хроматографией на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6), выход 1,3 *г*, т. пл. 192°, $[\alpha]^{20}$ $D+104{,}1°$ (*c* 1,95 сп.); диацетат, т. пл. 152° (из лигр.); оксим, т. пл. 283—284° (из CH_3OH). Л. Я.

58164. 17 β-метил- Δ⁵-андростенол-3 β. Рапала, Фаркас (17 β-methyl-Δ⁵-androstene-3β -ol. Rapala Richard T., Farkas Eugene), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6685 (англ.)

17β-метил-Δ⁵-андростенол-3β(**I**) был синтезирован из 3-ацетата 17α-метил-Δ⁵-андростендиола-3β, 17β (**II**) с целью отождествления с серпостерином (Ghosh G. B., Basu R. K., РЖХим, 1956, 25780). Однако последний оказался отличным от **I**. 2 *г* 17 α-метил-Δ⁵-андростендиола-3β, 17β ацетилировались $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (6 час.) в 1,9 *г* **II**, т. пл. 164—165° (из этилацетата). Дегидратация 1,9 *г* **II** с помощью $POCl_3$ и пиридина привела к 0,8 *г* смеси (т. пл. 116—118°) $\Delta^{5,16}$-и $\Delta^{5,17(20)}$-диенов, гидрированием 0,8 *г* которой на Pd/C в абс. спирте (20 мин.) было получено 250 *мг* ацетата **I** (**III**), т. пл. 129—131° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}$ $D-64°$. Кипячением 250 *мг* **III** с K_2CO_3 в смеси воды, диоксана и CH_3OH (1 час) получено 190 *мг* **I**, т. пл. 164—165° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}$ $D-65{,}7$. Приведены спектральные характеристики соединений. А. К.

58165. Изучение алкалоидов Fritillaria II. **Дальнейшее изучение алкалоидов пеимина и пеиминина. Чжу Цзы-цин, Лу Жэнь-юн. III. Установление строения скелета пеимина и пеиминина перегонкой с Zn-пылью и дегидрированием селеном. Чжу Цзы-цин, Хуан Вэнь куй, Лу Жэнь-юн. IV. Выделение нового алкалоида из** *Si-Pei-Mu* **(1). Чжу Цзы-цин, Лу Жэнь-юн** (貝母植物鹼研究. II. 貝母素甲及乙的再研究. 朱子清，陸仁榮. III. 貝母素甲的脫氫，碳架和氮環的決定. 朱子清，黃文魁，陸仁榮. IV. 西貝母中新植物鹼 (I). 朱子清，陸仁榮)，化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 3, 227—246 (кит.; рез. англ.)

II. Пеимин $C_{27}H_{45}O_3N$ (**I**) и пеиминин $C_{27}H_{43}O_3N$ (**II**) не содержат OCH_3 OC_2H_5, NCH_3 или NC_2H_5 и, вероятно, третичной OH-группы. Третичный атом азота находится в двух циклах. **I** и **II** не имеют активной двойной связи и активной CH_2-группы, примыкающей к CO-группе. **I** и **II** содержат, по крайней мере, три C—CH_3 группы. Получены новые соли: тиоционат **I**, т. пл. 262° (разл.); тиоционат **II**, т. пл. 175°; иодметилат **II**, т. пл. 269° (разл.). При дегидрировании **I** с Se получены в-ва: при 320—325°—(**III**) и (**IV**); при 310—315—(**V**); при 280—285°—(**VI**). **III**, $C_{25}H_{37}N$, пикрат, с т. пл. 220° (разл.). **IV**, $C_{26}H_{37}N$ или $C_{27}H_{39}N$, пикрат, т. пл. 193° (разл.). **V**, $C_{26}H_{37}O_2N$, т. пл. 228°. **VI**, $C_{26}H_{41}O_3N$, т. пл. 256°. Л. А.

III. При перегонке с Zn-пылью пеимина (**I**) получены щел. (**а**) и нейтр. (**б**) фракции. Из **а** выделен 2,5-лутидин. Из **б** не было получено кристаллич. в-в, поэтому проведено дегидрирование с Se, в результате чего получены углеводороды: $C_{22}H_{20}$ или $C_{20}H_{18}$ (**II**), $C_{18}H_{14}$ (**III**); **II**, т. пл. 171—173°; 2, 4 ,7-тринитрофлюореновое производное, т. пл. 177—178°. **III**, т. пл. 115—116°; 1, 3, 5-тринитробензолат, т. пл. 148—149°; 2,4-7-тринитрофлюореновое производное, т. пл. 201—202°. **II** и **III** являются гомологами 1,2-бензофлюорена, **II** подобен углеводороду, полученному ранее (РЖХим, 1954, 30651, РЖХим, 1955, 52039) **III**, вероятно, идентичен с 8 метил-1,2-бензофлюореном (Gross, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3439). Авторы относят **I** и пеиминин к стероидным алкалоидам и приводят предположительные структурные ф-лы, одна из которых приводится.

IV. Из китайского растения Si-Pei-Mu выделен новый алкалоид сипеимин (**I**), выход 0,12-0,2% (на сухое растение), $C_{27}H_{43}O_3N$, т. пл. 269°, $[\alpha]$ $D-33{,}8°$ (хлф.), —39,4° (сп.). **I**-бесцветные призмы, очень легко растворим в $CHCl_3$ или этилацетате, CH_3OH, спирте, ацетоне, эфире; нерастворим в воде, NaOH, петр. эфире. Соли **I**: хлоргидрат, аморфный, гигроскопич. порошок, т. пл. 210°, $[\alpha D]-51{,}1°$ (H_2O); тиоцианат, т. пл. 170°; хлораурат, т. пл. 163° (разл.); хлорплатинат, т. пл. 239° (разл.). **I**—сильное третичное основание, содержит спиртовую OH-и CO-группы. Иодметилат, т. пл. 252° (разл.); метоперхлорат, т. пл. 281° (разл.); моноацетат **I**, т. пл. 189°, $[\alpha]$ $D-39{,}6°$ (хлф.); монооксим, т. пл. 171°. **I** содержит 3 CCH_3-группы, не содержит двойной связи, активной CH_2-группы. **I**, повидимому, относится к стероидным алкалоидам, как и пеимин. Л. А.

58166. О строении аминоспиртов группы вератрина. Сообщение 4. Аутерхофф, Цейснер (Über die Konstitution der Veratrin-Alkalamine. 4 Mitteilung. Auterhoff H., Zeisner G.), Arch· Pharmazie, 1953, 286/58, № 10, 525—529 (нем.)

Доказано наличие α-кетольной группировки в цевагенине (I) сравнением УФ-спектров I и адипоина (II), а также УФ-спектров продуктов окисления I и II хлористым трифенилтетразолием (III) — дегидроцевагенина и диосфенола (доказательство тождественно опубликованному, см. РЖХим, 1955, 14081). Цевадин реагирует с III по мере гидролиза его в I; повидимому, гидроксил, этерифицированный ангеликовой к-той, находится рядом с кетогруппой. Наличие вторичной OH-группы в I установлено получением озазона (IV). Авторы предлагают частичную ф-лу I. Р-ции окисления I и II при помощи III (см. ссылку выше) 0,5 *г* I в 0,1—0,2 *г* лед. CH_3COOH и 10 *г* воды смешали с р-ром из 1,5 *г* $C_6H_5NHNH_2.HCl$, 3 *г* CH_3COONa в 10 *мл* воды и кипятили 4 часа, получен IV, $C_{3?}H_{53}O_6N_5$, т. пл. 285—290° (разл.). Для определения восстанавливающей способности I, цевадина (V) и вератридина (VI) эти в-ва прибавляли в кол-ве 10, 11,6 и 13,2 *мг* соответственно к 1 *мл* 1%-ного р-ра III и 1 *мл* 1 н. NaOH; I дает красное окрашивание через несколько минут, V — через 3 часа, VI — через 1 час. Для кристаллизации α-цевина 5 *г* в-ва при встряхивании растворили в 100 *мл* 0,1 н. KOH, после 2 дней получено 2,3 *г* α-цевина. Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 44647.

Т. П.

58167. Синтез метилового эфира изоколхинола. **Рапопорт, Аллен, Сисни** (The synthesis of isocolchinol methyl ether. Rapoport Henry, Allen Robert H., Cisney Merle E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 670—675 (англ.)

Метиловый эфир изоколхинола (I), являющийся ядом митоза, синтезирован путем, аналогичным пути синтеза метилового эфира колхинола (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1414). К суспензии 2,62 моля CH_3ONa в 400 *мл* абс. эфира добавлено при охлаждении с перемешиванием в атмосфере N_2 2,61 моля $(COOC_2H_5)_2$, а затем 2,4 моля 3-метил-4-нитроанизола (II) в 600 *мл* абс. эфира. Смесь нагревалась 4 часа при 45°, упаривалась в вакууме, остаток растворен в 2 *л* воды и обработан попеременным добавлением порциями 10%-ной H_2O_2 до обесцвечивания (1 *л*) и 10 н. NaOH (100 *мл*). Непрореагировавший II отфильтрован (0,26 моля). При подкислении фильтрата получена 5-метокси-2-нитрофенилуксусная к-та (III), выход 84%, т. пл. 174—176°. К смеси 0,61 моля 3, 4, 5-триметоксибензальдегида (IV), 0,48 моля III и 1,48 моля $(CH_3CO)_2O$ при охлаждении льдом и перемешивании добавлено 0,47 моля триэтиламина, смесь оставлена на 65 час., нагревалась 2 часа при 50° и 1,5 часа при 80°, прибавлено 1,5 *л* воды и нагревание продолжалось еще 1 час, получена 3, 4, 5-триметокси-α-(5′-метокси-2′-нитрофенил)-коричная к-та (V), выход 49,5%, т. пл. 173—174°, возвращено 46,9 *г* IV. Метиловый эфир V, т. пл. 130—131° (из CH_3OH). Из V получена 3, 4, 5-триметокси-α-(2′-амино-5′-метоксифенил)-коричная к-та (VI), которая при перекристаллизации и при нагревании лактамизуется в 5-метокси-3-(3′,4′,5′-триметоксибензилиден)-оксиндол с т. пл. 218—220°. К р-ру 0,14 моля VI в 125 *мл* диметилформамида (VII) при 0° добавлено 10,5 *мл* 36 н. H_2SO_4, затем при 10° 0,16 моля изоамилнитрита и через 30 мин. полученный р-р порциями по 5 *мл* через 15 мин. добавлен при перемешивании к суспензии 7,5 *г* Гаттермановской пасты (Gattermann L., Ber., 1890, **23**, 1218) в 60 *мл* VII при 65—70°, нагрет до 80° и вылит в 3 *л* 0,5 н. NH_4OH. Получена 2, 3, 4, 7-тетраметоксифенантренкарбоновая-9 к-та (VIII), выход 65,4%, т. пл. 238—239° (из абс. сп. или метилизобутилкетона); метиловый эфир VIII, т. пл. 101—102° (из CH_3OH). VIII превращена в 9-амино-2, 3, 4, 7-тетраметоксифенантрен (IX) с выходом 84, 5%, т. пл. 151—152°. Из IX получен 9-ацетиламино-2, 3, 4, 7-тетраметоксифенантрен, т. пл. 202—203°. Р-р 25 *г* IX в 250 *мл* диоксана и 250 *мл* воды насыщают до привеса в 600 *г*, нагревают в 5 запаянных стеклянных трубках 48 час. при 93° (повышение т-ры даже на 2° приводит к сильному осмолению) и выливают в 6 *л* воды, получают 9-окси-2, 3, 4, 7-тетраметоксифенантрен (X), выход 74%, т. пл. 156—158° (из сп. и воды). При встряхивании р-ра X в 3 н. NaOH с $(CH_3O)_2SO_2$ получают 2, 3, 4, 7, 9 пентаметоксифенантрен, т. пл. 125—127° (из CH_3OH). К р-ру 0,057 моля X в 600 *мл* спирта и 225 *мл* воды при 2—10° приливают 0,08 моля $NaNO_2$ в 20 *мл* воды и 21,6 *мл* 12 н. HCl. После стояния 1 час при 10° получают 10-оксим-2, 3, 4, 7-тетраметоксифенантрен хинона (XI), выход 74%, т. пл. 183—184° (из абс. сп.). Если в качестве р-рителя применяется диоксан, в котором XI хорошо растворим, то образуется 2, 3, 4, 7-тетраметоксифенантренхинон (XII). К р-ру 0,01 моля X в 40 *мл* диоксана при ~ 20° добавляют 0,025 моля $NaNO_2$ в 5 *мл* воды и 3 *мл* 12 н. HCl. Через 1 час выливают в 300 *мл* воды, получают XII, выход 52%, т. пл. 191—192°. При перегруппировке XI получают 2-(6-циано-2′,3′,4′-триметоксифенил)-5-метоксибензойную к-ту (XIII) с выходом 86,5%, т. пл. 201—202° (из бзл.-C_6H_{14}, 10 : 1). Гидролиз XIII 1 н. KOH приводит к 4,4′, 5, 6-тетраметоксидифеновой к-те, т. пл. 239—241° (из водн. CH_3OH), это же в-во получено при окислении XII 30%-ной водн. H_2O_2 в лед. CH_3COOH. Из XIII получен 2-(6′-циан-2′,3′, 4′-триметоксифенил)-5-метоксибензальдегид (XIV), выход 92%, т. пл. 122—123° (из метилциклогексана); семикарбазон, т. пл. 185—187° (из водн. сп.). 2-(6′-циан-2′,3′,4′-триметоксифенил)-5-метоксикоричная к-та (XV) получена из XIV и малонового эфира с выходом 66%, т.пл. 205—206° (из водн. сп.). CN-группа XV восстанавливается легче, чем двойная связь, поэтому XV сначала гидролизуют и полученную 2-(6′-карбокси-2′,3′,4′-триметоксифенил)-5-метоксикоричную к-ту (XVI) восстанавливают. Р-р 0,0123 моля XV в 300 *мл* 6 н. KOH кипятят 11 дней, прибавляют к-ту до pH 8, фильтруют, фильтрат сильно подкисляют и выделившийся осадок обрабатывают 36 *мл* 5 н. KOH и 12 *мл* $(CH_3O)_2SO_2$ за 3 приема, прибавляют р-р 24,4 *г* KOH и воды до объема 125 *мл* и кипятят 10 час., после подкисления получают XVI, выход 83%, т. пл. 196—197° (из 50%-ного водн. CH_3OH). Р-р 3,95 *г* XVI в 25 *мл* спирта гидрируют при 20° над 0,7 *г* 5%-ного Pd/C в течение 1,5 часа, получена β-[2-(6′-карбокси-2′,3′,4′-триметоксифенил)-5-метоксифенил]-пропионовая к-та (XVII), выход 93%, т. пл. 147—148° (из водн. CH_3OH). В р-р 0,024 моля XVII в 100 *мл* CH_3OH добавлен избыток CH_2N_2, получен метиловый эфир β-(2-(6′-карбометокси-2′, 3′, 4′-триметоксифенил)-5-метоксифенил)-пропионовой к-ты (XVIII), выход 98%, т. пл. 84—85° (из CH_3OH). В атмосфере N_2 в ранее описанном приборе (Leonard, N. J. Sentz R. C., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1704) растворяют 1,82 *г* K в р-ре 15 *мл трет*-C_4H_9OH в 2 *л* ксилола, затем отгоняют 125 *мл* р-рителя и при кипении добавляют 0,0236 моля XVIII в 60 *мл* ксилола со скоростью 3 *мл/час*, а затем нагревают еще 3 часа. Периодически через 9, 13 час. отгоняют по 100 *мл* р-рителя. После разложения 550 *мл* 0,1 н. водн. CH_3COOH получают 6-карбометокси-1, 2, 3, 9-тетраметоксидибенз-(a, c)-циклогептадиен-1,3-он-5 (XIX), выход 67%, т. пл. 115—117° (из CH_3OH). К р-ру 0,52 ммоля XIX в 15 *мл* CH_3OH добавляют 2 *мл* 12 н. водн. KOH и кипятят 2 часа в атмосфере N_2, получают 1, 2, 3, 9-тетраметоксидибенз-(a,c)-циклогептадиен-1,3-он-5 (XX), выход 65%, т. пл. 105—107° (из CH_3OH), после хроматографирования на Al_2O_3 в гексане и вымывания гексаном, C_6H_6. Р-р 0,44 ммоля XX в 10 *мл* абс. спирта гидрируют

при 25° над 100 *мг* 5% Pd/C в присутствии 1 *мл* 60%-ной $HClO_4$, получают 1, 2, 3, 9-тетраметоксидибенз-(a,c)-циклогептадиен-1,3-ол-5 (**XXI**), выход 53%, т. пл. 162—163° (из CH_3OH). Р-р 0,23 ммоля **XXI** в 10 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* 60%-ной $HClO_4$ гидрируют над 100 *мг* 5%-ного Pd/C 19 час. при 25°, получают 1, 2, 3, 9-тетраметоксидибенз-(a,c)-циклогептадиен-1, 3, выход 45 *мг*, т. пл. 99—100° (хроматографирование в C_6H_6 на Al_2O_3, кристаллизация из CH_3OH). Оксим **XX** получают при нагревании 24 часа **XX**, $NH_2OH \cdot HCl$ и пиридина в абс. спирте, выход 78%, т. пл. 174—175° (из CH_3OH). Р-р 2,46 ммоля оксима **XX** в 20 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *мл* 60%-ной $HClO_4$ гидрируют при 25° над 440 *мг* 5%-ного Pd/C, получают **I**, выход 95%, т. пл. 113—115°. При нагревании 5 мин. 100 *мг* **I** и 0,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают 110 *мг* метилового эфира N-ацетилизоколхинола (**XXII**), т. пл. 213—214°. УФ-спектр идентичен со спектром метилового эфира N-ацетилколхинола (Huang H. T., Tarbell, D. S., Arnstein H. R. V., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 4181). ИК-спектр **XXII** в области 8, 6-9,2μ имеет дополнительные максимумы. Н. Ш.

58168. Алкалоиды из *Voacanga*: воакангин. Жано, Гутарель (Alcaloïdes des *Voacanga*: voacangine. Janot Maurice-Marie, Goutarel Robert), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 18, 1800—1801 (франц.)

Из первых фракций бензольного экстракта, лишенного кожуры ствола *V. africana* и *V. obtusa*, выделен хроматографированием сырых оснований новый алкалоид воакангин $C_{22}H_{28}O_3N_2$, т. пл. 137—138° (испр.; из CH_3OH) (возгонка при 135°/0,01 *мм*), [α] *D*—42° (*c* 1,26; хлф.); имеет две группы—OCH_3. УФ-спектр похож на спектры воакамина и ибогаина, полосы ИК-спектра 2,87 (NH), 5,87 (COOR) и 12—12,4 μ (1, 2, 4-замещ. C_6H_6) указывают на наличие метилового эфира и положение 5 метоксила. При экстрагировании смесью C_6H_6 с ацетоном(10%) выделен алкалоид, по всем константам кроме т-ры плавления (242°) идентичный воакамину; полосы ИК-спектра 5,8 и 5,87 μ, а также содержание—OCH_3 (12,8%) указывают на общую ф-лу $C_{44}H_{54}O_6N_4$; однако возможна также ф-ла $C_{22}H_{26}O_3N_2$ с группой—OCH_3 в положении 5 индольного цикла и бетаиновой группировкой $-COO^-, \equiv N^+CH_3$, способной частично перегруппироваться с образованием сложного метилового эфира. О. Т.

58169. Алкалоиды из *Voacanga*; строение воакангина. Жано, Гутарель (Alcalodes des *Voacanga*: structure de la voacangine. Janot Maurice-Marie, Goutarel Robert), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 15, 986—987 (франц.)

I R=COOCH₃; II R=H

Полученную из воакангина (**I**) (см. пред. реф.) при омылении 2 н. CH_3OK воакангиновую к-ту декарбоксилировали в кислой среде (HCl) на водяной бане; кристаллич. основный продукт идентифицирован как ибогаин (**II**). Предложенная для **I** ф-ла указывает, что **I**—карбометоксиибогаин. О. Т.

58170. Синтезы в ряду индольных алкалоидов. Потс, Робинсон (Synthetical experiments related to the indole alkaloids. Potts K. T., Robinson Robert), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2675—2686 (англ.)

Получен и охарактеризован гомофталевый альдегид (**I**), который при конденсации с триптамином (**II**) образует соли 2-(2,3′-индолилэтил)-изохинолиния (**III**). При восстановлении **III** $LiAlH_4$ вследствие спонтанной циклизации образуется в-во (**IV**), имеющее кольцевую систему иохимбана. Получено также диметоксисоединение (**V**). Приведены некоторые опыты с производными фурана. При попытках раскрытия фуранового ядра в различных производных индола не удалось получить чистых продуктов. К р-ру 4,5 *г транс*-индан-1,2-диола в 100 *мл* C_6H_6 в течение 5 мин. прибавляют 13,4 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ и нагревают несколько минут, выделяют 2,7 *г* **I**, выход 60%, т. кип. 93°/0,4 *мм*, $n^{18}D$ 1,5680. К р-ру 2,8 *г* **I** в 15 *мл* C_2H_5OH прибавляют р-р 1,1 *г* $NaBH_4$ в 20 *мл* воды, кипятят 30 мин., выделяют 2,2-оксиэтилбензиловый спирт, т. кип. 130°/0,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразин с **I** образует производное изохинолиния (**VI**); гидросульфат, т. пл. 235° (из сп.). В р-р 130 *г* грамина в 1 *л* C_2H_5OH при 0° прибавляют 104 *мл* CH_3J за 1 час, выделяют 223 *г* иодметилата (**VII**), т. пл. 162—163°. К кипящему р-ру 100 *г* NaCN в 2 *л* воды прибавляют 220 *г* **VII**, нагревают 25 мин, выделяют 67,4 *г* 3-индолилацетонитрила (**VIII**), т. кип.

III, VI, IX

IV, V, XI, XIX, XX

XII, XVIII

IV, V, XI 3–14 простая связь
XIX, XX 3–14 двойная связь

III R = *o*-C_6H_4—NH·CH = C—$CH_2 \cdot CH_2$—; **IV** R = R′ = H, X = H_2; **V** R = OCH_3, R′ = H, X = H_2; **VI** R = —NH·$C_6H_3(NO_2)_2$; **IX** R = *o*-C_6H_4—NCH_3—CH = C—CH_2CH_2—; **XI** R = H, R′ = CH_3, X = H_2; **XII** X = H + —$CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$; **XVIII** X = $CHC_6H_2(COCl)(OCH_3)_2$-1,3,4; **XIX** R = OCH_3, R′ = H, X = O; **XX** R = OCH_3; R′ = H, X = H_2

159—160° /0,2 *мм*, кроме **VIII** выделен 3-индолилацетамид, который омылен до к-ты р-ром NaOH. Р-р 4,8 *г* **II** и 4,4 *г* **I** в 40 *мл* CH_3COOH нагревают при 100° 4 часа, выделяют соли **III**; пикрат, т. пл. 208° (из CH_3OH); перхлорат, т. пл. 223° (из CH_3OH); иодид, т. пл. 245° (из CH_3OH); хлорид, т. пл. 128° (из ацетона). Р-р 1,7 *г* 1-метилтриптамина и 1,5 *г* **I** в CH_3COOH нагревают при 100° 1 час, выделяют соли (**IX**): иодид, т. пл. 229°; пикрат, т. пл. 234°; перхлорат, т. пл. 191°; хлорид, т. пл. 192°. Р-р 0,5 *г* 2,3′-индолилэтилбромида (**X**) и 0,3 *г* изохинолина в 9 *мл* C_6H_6 при ∼ 20° выдерживают 24 часа, после обработки р-ром NaJ выделяют иодид **III**. Р-р 0,9 *г* **X** и 0,8 *г* 6,7-диметоксиизохинолина в 7 *мл* C_6H_6 при ∼ 20° выдерживают несколько недель и выделяют 0,5 *г* бромистого 2-(2-3′-индолилэтил)-6,7-диметоксиизохинолиния, т. пл. 219° (из CH_3OH); иодид, т. пл. 246—247° (из воды); пикрат, т. пл. 180° (из CH_3OH). Р-р 1,0 *г* 2-фенилэтиламина и 1,2 *г* **I** в 20 *мл* CH_3COOH нагревают 2 часа при 100°, получают соли 2,2′-фенилэтилизохинолиния; пикрат, т. пл. 160° (из CH_3OH); перхлорат, т. пл. 167° (из CH_3OH); иодид, т. пл. 179° (из ацетона-эф.). Р-р 0,9 *г* анилина и 1,4 *г* **I** в 10 *мл* CH_3COOH нагревают 5 час. при 100°, выделяют пикрат 2-фенилизохинолиния, т. пл. 126° (из CH_3OH). 0,9 *г* водн. 70%-ного р-ра этилендиамина и 2,5 *г* **I** в 5 *мл* CH_3COOH нагревают 30 мин. при 100°, выделяют соли этилен-бис-2-изохинолиния; дипикрат, т. пл. 264° (из CH_3COOH); диперхлорат, т. пл. 296° (из воды); дииодид, т. пл. 287° (из воды); дихлорид, т. пл. 282° (из CH_3OH-эф). 1,5 *г* 20%-ного водн. р-ра CH_3NH_2, 1,3 *г* **I** в 15 *мл* CH_3COOH нагревают 30 мин. при 100°, выделяют соли 2-метилизохинолиния; пикрат, т. пл. 170° (из CH_3OH); перхлорат, т. пл. 177° (из воды). 1 *г* хлорида **III** прибавляют в течение 5 мин. к р-ру 0,5 *г* $LiAlH_4$ в

100 *мл* эфира, через 2 часа выделяют **IV**, т. пл. 188—189° (разл., из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 208—209° (разл.; из CH_3OH); пикрат, т. пл. 173° (из водн. ацетона); иодметилат, т. пл. 178°—179° (из CH_3OH-эф.). Из хлорида **IX** аналогично получают (**XI**), т. кип. 170°—180°/0,01 *мм* (т-ра бани); пикрат, т. пл. 208—209° (из CH_3OH). 0,2 *г* N-(2,3′-индолилэтил)-гомофтальимида (Clemo и др., J. Chem. Soc., 1946, 617), 0,1 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира, 3 часа кипения в токе N_2, выделяют 1, 2, 3, 4-тетрагидро-2-(2,3′-индолилэтил)-изохиналин; пикрат, т. пл. 171° (из водн. ацетона). Р-р 3,4 *г* хлоргидрата **II**, в 50 *мл* воды смешивают с р-ром 3,9 *г* 3,4-диметоксифенилпировиноградной к-ты, 40 *мл* спирта и 400 *мл* воды, нагревают 72 часа при 100°, выделяют 3,7 *г* хлоргидрата (**XII**), т. пл. 234—235°; основание, т. пл. 91° (из эф.-петр. эф.), 98° (из воды). 2,9 *г* **XII**, 60 *мл* 40%-ного CH_2O, 400 *мл* воды, 6 час. кипения получают **V**, выход 90%, т. пл. 294—295 (из водн. ацетона); хлоргидрат, т. пл. 276° (из CH_3OH-эф.); пикрат, т. разл. 180° (из водн. ацетона). Р-р 5 *г* 4,5-диметоксигомофталевой к-ты (**XIII**) и 35 *мл* CH_3 COCl кипятят 2 часа, выделяют 4,6 *г* ангидрида (**XIV**), т. пл. 175° (из C_6H_6). 1,6 *г* **II** и 2,4 *г* **XIII** нагревают 2 часа при 180°, выделяют 2,9 *г* N-(2,3′-индолилэтил)-4,5-диметоксигомофтальимида (**XV**), т. пл. 199,° (из CH_3OH). Р-р 1,6 *г* **II** и 2,2 *г* **XIV** в 75 *мл* C_6H_6 кипятят 9 час., выделяют 3,7 *г* 2-карбокси-4,5-диметоксифенил-N-(2,3′-индолилэтил)-ацетамида (**XVI**), т. пл. 185,5° (из CH_3OH) . Р-р 1,3 *г* **XV** в 25 *мл* 2 н. NaOH нагревают 12 час. при 100°, выделяют 1,1 *г* **XVI**. Р-р 0,38 *г* **XVI** и CH_2N_2 в эфире с примесью CH_3OH оставляют на 2 часа при ∼ 20°, выделяют 0,36 *г* N-(2,3′-индолилэтил)-2-метоксикарбонил-4,5-диметоксифенилацетамида (**XVII**), т. пл. 170° (из CH_3OH). Р-р 0,4 *г* **XVII** и 5 *мл* $POCl_3$ в 5 *мл* толуола кипятят 2 часа, выделяют 0,34 *г* хлоргидрата (**XVIII**), т. пл. 273° (из CH_3OH). Р-р 0,1 *г* **XVIII**, 5 *мл* 10%-ного NaOH, 50 *мл* воды нагревают 5 мин., выделяют 84 *мг* (**XIX**), т. пл. 292° (из CH_3OH). К р-ру 0,26 *г* **XIX** в 30 *мл* тетрагидрофурана добавляют р-р 0,2 *г* $LiAlH_4$ в 10 *мл* эфира, кипятят 3 часа в N_2, выделяют 0,25 *г* (**XX**), т. пл. 227° (из водн. ацетона); хлоргидрат, т. пл. 240—245° (из воды). Р-р 0,03 *г* **XX** в 10 *мл* CH_3COOH восстанавливают с Pt из 10 *мг* PtO_2, выделяют **V**, т. пл. 294° (из водн. ацетона). Смешивают 6 *г* фурфурола (**XXI**) и 10 *г* **II**, выделяют 13,5 *г* 3,2-(фурфурилиденамино)-этилиндола (**XXII**), т. пл. 135° (из водн. ацетона). 5 *г* **XXII** восстанавливают с Pt из 0,4 *г* PtO_2, выделяют 4,3 *г* 3,2′-(фурфуриламино)-этилиндола (**XXIII**), т. кип. 168°/0,06 *мм*, т. пл. 56—57° (петр. эф.); пикрат, т. пл. 161° (из C_6H_6); хлоргидрат, т. пл. 168 (из ацетона-эф). 5 *г* **XXIII** и 6,4 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 15 мин., выделяют 5,8 *г* 3,2′-(N-ацетил-N-фурфуриламино)-этилиндола, т. пл. 102,5° (из водн. ацетона). 9,6 *г* **XXI** и 12,1 *г* 2-фенилэтиламина нагревают 15 мин. при 100°, выделяют 16,5 *г* N-фурфурилиден-2-фенилэтиламин (**XXIV**), т. кип. 94°/0,06 *мм*, n^{17} *D* 1,6795, т. пл. 33—34° (из петр. эф). 2 *г* **XXIV** гидрируют с Pt из PtO_2 в CH_3OH, выделяют 1,6 *г* N-фурфурил-2-фенилэтиламина, т. кип. 107°/0,06 *мм*, $n^{17}D$ 1,5500; пикрат, т. пл. 133° (из воды); 3,5-динитробензоат, т. пл. 165° (из ацетона). 5 *г* фурфурилиденацетофенона в 50 *мл* CH_3OH гидрируют со скелетным Ni, выделяют 4,7 *г* β-2′-фурфурилпропиофенона (**XXV**), т. кип. 92/0,01 *мм*, $n^{19}D$ 1,5701, т. пл. 36° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 144° (из сп.). 5 *г* **XXV**, 30 *мл* диэтиленгликоля (**XXVI**), 3 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ (**XXVII**), 3 *г* NaOH кипятят 90 мин., затем 4 часа при 190—200°, выделяют 2,3′-фенилпропилфуран (**XXVIII**), т. кип. 75—76°/0,01 *мм*, $n^{17}D$ 1,5318. Р-р 0,5 *мл* Br в 10 *мл* CH_3OH прибавляют за 20 мин. к р-ру 1,8 *г* **XXVIII** и 4 *г* CH_3COOK в 25 *мл* CH_3OH при 0°, выдел. 1,2 *г* 2-метокси-5,3′-фенилпропилфурана, т. кип. 96—100°/0,1 *мм*, n^{19} *D* 1,5298. 2 *г* 2-бутирилфурана, 240 *мл* **XXVI**, 40 *мл* **XXVII**, 43 *г* KOH кипятят 2 часа, затем 4 часа при 190°—200°, выделяют 12 *г* 2-*н*-бутилфурана (**XXIX**), т. кип. 140°, $n^{20}D$ 1,4460. К р-ру 1,2 *г* **XXIX** и 4 *г* CH_3COOK в 25 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 0,6 *мл* Br в 10 *мл* CH_3OH за 20 мин. при 0°, выделяют 2-бутил-2,5-дигидро-2,5-диметоксифуран, т. кип. 90—92°/14 *мм*, n^{20} *D* 1,4510. Аналогично окислением сильвана получают 2,5-дигидро-2,5-диметоксисильван, т. кип. 79°/68 *мм*, $n^{20}D$ 1,4289. В р-р 39,8 *г* диацетата **XXI** и 40 *г* CH_3COOK прибавляют р-р 10 *мл* Br в 200 *мл* CH_3OH за 40 мин. при ∼ 20°, выделяют 20 *г* диацетата 2,5-дигидро-2,5-диметоксифурфуральдегида (**XXX**), т. кип. 122—130°/1,5 *мм*, т. пл. 113°. Р-р 20 *г* **XXX** в 50 *мл* CH_3OH гидрируют со скелетным Ni, выделяют 14 *г* 2,5-дигидро-5-метоксифурфуральдегид диацетат т. кип. 82—87°/0,06 *мм*, n^{23} *D* 1,4508; дальнейшее гидрирование приводит к тетрагидрофурфуральдегиду диацетату, т. кип. 124—126°/27 *мм*, n^{20} *D* 1,4370. При кислом гидролизе получают тетрагидрофурфуральдегид, т. кип. 136—138°, n^{20} *D* 1,4475; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 133° (из сп.). В. Ш.

58171. О строении аймалина, алкалоида *Rauwolfia serpentina* Benth. **Чаттерджи, Бос** (On the constitution of ajmaline, the alkaloid of *Rauwolfia serpentina* Benth. Chatterjee Asima (nee Mookerjee), Bose Sukumar), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 12, 606—609 (англ.)

Предложена новая ф-ла строения аймалина (**I**) на основании изучения р-ций расщепления **I** и обсуждения полученных результатов. При восстановлении **I** как $NaBH_4$ в C_2H_5OH, так и Na и CH_3OH в жидком NH_3 образуется аймалиндиол (**II**) $C_{20}H_{28}O_2N_2 \cdot 0{,}25CH_3OH$, т. пл. 192—193°, $[\alpha]^{23}_D + 51°$ (сп.), pK 6,025 (в 80%-ном сп.), присутствуют группы CCH_3 и 2 OH; в УФ-спектре поглощение, характерное для дигидроиндола. **II** не образует нитрозопроизводного. Не дает иодоформной р-ции. $LiAlH_4$ не восстанавливает **I**. **II** не изменяется при кипячении с P_2O_5 в C_6H_6 или ксилоле в течение 24 час. Действие на **II** *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в C_5H_5N при 0° приводит к дегидроаймалиндиолу (**III**) $C_{20}H_{26}ON_2$, т. пл. 297—299° (разл.; из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]^{29}_D + 101°$ (сп.), в ИК-спектре полоса эфирной связи, OH-группа отсутствует. При нагревании **I** и **II** с 2н. H_2SO_4 получены в-ва, которые содержат наряду с дигидроиндольными также индольные хромофоры.

При перегонке **II** над Zn-пылью и при дегидрировании **II** с Se (при 300°) образуется $N_{(1)}$-метилгарман. Положение гетероциклич. атома кислорода предложено исходя из биогенетических соображений. Л. Н.

58172. Резерпин и *Alstonia constricta*. **Кроу** (Reserpine and *Alstonia constricta*. Crow W. D.), Australas. J. Pharmacy, 1955, **36**, № 432, 1402—1404 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв. В. Ш.

58173. Алкалоиды *Rauwolfia Serpentina* Benth. **Стенхауэр** (De alkaloiden van *Rauwolfia serpentina* Benth. Steenhauer A. J.), Pharmac. weekbl., 1956, **91**, № 7, 216—224 (голл.)

Обзор. Библ. 29 назв. В. Ш.

58174. Алкалоиды кураре. Алкалоиды из калебасс и из коры *Strychnos*. Каррер (The alkaloids of curare. Alkaloids from Calabashes and *Strychnos* Barks. Karrer Paul), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 3, 161—184

Обзор. Библ. 64 назв. В. Ш.

58175. Алкалоиды спорыньи. Кучинский (Alkaloidy sporyszu. Kuczyński L.), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 1, 1—10 (польск.; рез. русс., англ.)

Обзор. Библ. 38 назв. В. Ш.

58176. Новые алкалоиды спорыньи. Пём (Neue Mutterkornalkaloide. Pöhm M.), Pharmazie, 1956, **11**, № 2, 110—112 (нем.)

Обзорная статья о 9 алкалоидах спорыньи, открытых в 1951—1955 гг. Библ. 21 назв. В. Ш.

58177. Стереохимия тропановых алкалоидов. Хёйснер (Die Stereochemie der Tropan-Alkaloide. Heusner A.), Arzneimittel-Forsch., 1956, **6**, № 3, 105—117 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 107 назв. В. Ш.

58178. Синтез dl-цитизина. Тамелен, Баран (The synthesis of *dl*-cytisine. Tamelen E., Baran J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4944—4945 (англ.)

Описан синтез *dl*-цитизина (**I**). Р-цией натриймалонового эфира с 2-(α-пиридил)-аллилацетатом, с последующим омылением полученного диэтилового эфира, синтезирована 2-(α-пиридил)-аллилмалоновая к-та (**II**), т. пл. 115° (разл.). Конденсацией **II** с бензиламином и CH_2O с последующим декарбоксилированием и циклизацией получена N-бензил-3-(α-пиридил)-пиперидинкарбоновая-5 к-та, восстановлением диэтилового эфира которой (т. кип. 183—184°/0,1 *мм*) $LiAlH_4$ получен N-бензил-3-(α-пиридил)-5-метилолпиперидин (**III**), т. кип. 193—194°/0,1 *мм*. При кипячении **III** в HBr происходит циклизация с образованием четвертичного основания (**IV**), т. пл. 170,5—171,5°. Окисление **IV** $K_3Fe(CN)_6$ приводит к *dl*-N-бензилцитизину (т. пл. 137,5—139°), который при обработке HJ дает **I**, идентичный природному **I**. **III** получен также р-цией α-пиридилацетамида с метиленмалоновым эфиром, образовавшийся продукт, $NH_2COCH(\alpha\text{-}C_5H_4N)CH_2CH(COOC_2H_5)_2$, т. пл. 106°, действием CH_3ONa циклизовался до 3-(α-пиридил)-5-карбэтоксиглутаримида (**V**), т. пл. 136—138°. Алкилирование Na-соли **V** бензилхлоридом и восстановление $LiAlH_4$ дает **III**, наряду с N,5-дибензил-3-(α-пиридил)-5-метилолпиперидином, т. пл. 146—147°. С. А.

58179. Алкалоиды коры корней *Oriхa iaponica* Thunb. VI. Кокусагинин. Тэрасака, Нарахаси, Ота (コクサギ根皮のアルカロイド.第 6 報. コクサギニンについて. 寺阪正信, 奈良橋和子, 太田達男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1955, **75**, № 9, 1040—1042 (япон.; рез. англ.)

Для изучения строения кокусагинина (**I**) были проведены дополнительные исследования. При каталитич. гидрировании **I** с PtO_2 в спирт. р-ре получено в-во состава $C_{14}H_{17}O_4N$(**II**), т. пл. 182—183°, которое при деметилировании с конц. HCl дало соединение $C_{13}H_{15}O_4N$ (**III**), т. пл. 263—264°. **III** с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине образует моноацетат, т. пл. 235—236°. **II** и **III** являются 3-этил-4, 6, 7-триметоксикарбостирилом и 6, 7-диметокси-3-этил-4-оксикарбостирилом (соответственно), как и в случае диктамнина, скиммианина и кокусагина. С другой стороны, **III** был получен синтетич. путем: метил-6-аминовератрат и масляный ангидрид дали метил-6-(N-бутириламино)-вератрат, т. пл. 107,5—108,5°, который при обработке Na в толуоле образует 6,7-диметокси-3-этил-4-оксикарбостирил, т. пл. 263—264° (моноацетат, т. пл. 235,5—236°). Следовательно, **I** является 6,7-диметоксидиктамнином. Л. А.

58180. К исследованию химических процессов в синтезе папаверина. Синтез и свойства некоторых ацильных производных α-амино-β-(3,4-диметокси)-коричной кислоты. Пушкарева З. В., Медовщикова Ф. Ф., Штамм А. К., Смирнова Л. В., Мед. пром-сть СССР, 1955, № 2, 25—29

В результате конденсации вератрового альдегида с соответствующими ациламиноуксусными к-тами получают азлактон *n*-нитробензоиламино-β-(3, 4-диметокси)-коричной к-ты (**I**), т. пл. 255° (из 60%-ного сп.), и азлактон α-ацетиламино-β-(3,4-диметокси)-коричной к-ты (**II**), т. пл. 165°. При омылении **I** 3%-ным KOH получают *n*-нитробензоиламино-β-(3,4-диметокси)-коричную к-ту (**III**), т. пл. 190° (из 50%-ного сп.), а из **II** получают α-ацетиламино-β-(3,4-диметокси)-коричную к-ту (**IV**), т. пл. 204°. α-Бензолсульфониламидо-β-(3,4-диметокси)-коричная к-та этим путем не получается. **III** и **IV** являются аналогами α-бензоиламино-β-(3,4-диметокси)-коричной к-ты (вератральгиппуровой к-ты) (**V**), из которой при действии NH_3 получают α-(3,4-диметоксифенацетиламидо)-β-(3′, 4′-диметоксифенил)-пропионовую к-ту (**VI**). Последняя служит полупродуктом для синтеза папаверина. В результате обработки **IV** NH_3 получают **VI** с выходом 60%. Р-р NH_3 при 100° вызывает более сильный гидролиз ациламинокислот, чем р-ры NaOH и HCl. Гидролиз **VI**, который имеет место при ее синтезе в присутствии NH_3, и приводит к образованию α-амино-β-(3,4-диметоксифенил)-пропионовой и диметоксифенилуксусной к-ты, уменьшается при добавлении к реакционной массе спирта или пиридина. Гидролиз **IV** и **V** под действием NH_3 в спирте тоже меньше, чем в водн. р-ре. Водн. NH_3 за 1 час **V** гидролизуется на 50%, **IV** на 40% и **VI** на 44%, за 2,5 часа **V** на 53%, **VI** на 54% и **VI** на 53%, за 5,5 часа **V** на 60%, **IV** на 55% и **VI** на 54%. Спирт. NH_3 за 1,5 часа **V** гидролизуется на 42%, **IV** на 43% и **VI** на 42%, за 2,5 часа **V** на 48%, **IV** на 44% и **VI** на 42,5%, за 5,5 часа **V** на 48%, **IV** на 46%, **VI** на 43,25%. Исследовано получение **VI** при различных условиях. В стеклянных трубках из 5 *мл* **V**, 10 *мл* 19%-ного NH_3 и 5 *мл* спирта при 110° получают **VI** через 6 час. с выходом 43,5%, через 8 час. 58%, 12 час. 60%, 24 часа 64,5%, 48 час. 63%. Из тех же реагентов, при том же соотношении при 140° через 10 час. выход 69%, через 24 часа 49% и 48 час. 23%. В автоклаве из 150 *мл* **V**, 300 *мл* 19%-ного NH_3 и 150 *мл* спирта при 140° через 1 час получают **VI** с выходом 72,5% из 120 *мл* **V**, 250 *мл* 19%-ного NH_3 и 60 *мл* спирта через 2 часа — с выходом 71,5%, из 100 *мл* **V**, 200 *мл* 19%-ного NH_3 и 100 *мл* спирта — 73%. Применение вместо **V** с т. пл. 205—206° (из сп.) технич. продукта с т. пл. 195° снижает выход **VI** с 70—73% до 59—63%. Н. Ш.

58181. Метод приготовления кодеинона. Рапопорт, Рейст (A method for preparing codeinone. Rapoport Henry, Reist Helen N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 490—491 (англ.)

Предложен метод получения кодеинона (**I**) путем нагревания р-ра кодеина (**II**) в C_6H_6 с Ag_2CO_3 в струе азота. Описан способ приготовления Ag_2CO_3, стойкого в течение 1 месяца. 25,6 *г* $NaHCO_3$ растворяют в 300 *мл* воды, прибавляют к 480 *мл* 10%-ного р-ра $AgNO_3$. Выпавший осадок путем декантации промывают 6 раз по 1,5 *л* дистилл. воды и 4 раза по 700 *мл* CH_3OH. Осадок отсасывают и промывают 2 *л* абс. эфира. После 20 мин. высушивания сохраняют в вакууме над $Mg(ClO_4)_2$. Растворяют 6 *г* **II** в 125 *мл* C_6H_6, отгоняют 25 *мл* C_6H_6, прибавляют 27,6 *г* Ag_2CO_3 и смесь нагревают 1 час в струе N_2. Горячую смесь фильтруют. Нерастворившуюся часть промывают C_6H_6, фильтраты объеди-

няют и сгущают на водяной бане до начала выпадания кристаллов. Выход I (после присоединения к основному продукту кристаллов, полученных из маточного р-ра) 75%. При восстановлении $NaBH_4$ I превращается в II. М. Т.

58182. Производные морфина. I. 14-оксидигидроморфинон. Вейсс (Derivatives of morphine. I. 14-hydroxydihydromorphinone. Weiss Ulrich), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5891—5892 (англ.)

Действием HBr (к-ты) на 14-оксидигидрокодеинон (I) получен 14-оксидигидроморфолин (II), который по своей анальгетич. активности на животных в 12—15 раз превосходит морфин. Предварительные результаты клинич. испытаний так же указывают на сильное длительное обезболивание. 30 *г* I быстро вносят в 300 *мл* конц. HBr, нагретой до 90°, перемешивают и быстро нагревают до 110-120°, выдерживают 20 мин.; добавляют лед и по каплям конц. р-р щелочи до pH 10—11, выдерживая т-ру ниже +10°. Несколькими экстракциями $CHCl_3$ удаляют I (10—20%). Водн. р-р охлаждают, подкисляют на конго разб. HCl, обрабатывают активированным углем, фильтрат подщелачивают NH_3 до pH 8,5 и извлекают $CHCl_3$. Выход II 19 *г* неочищ. в-ва или 35% в-ва с т. пл. 248—249° (из. бзл. или сп.). Л. Ш.

58183. Алкалоиды *Lycoris*. Сообщение XXXI. Связь между структурами ликорина и ликоренина. Уео, Ядзима (*Lycoris* alkaloids. Part XXXI. A structural inter-relationship of lycorine and lycorenine. Uyeo Shojiro, Yajima Haruaki), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3392—3395 (англ.)

Подтверждена предложенная ранее ф-ла ликоренина (I) (см. РЖХим, 1955, 55218), который превращают в 7-(3,4-диметокси-6-метилфенил)-1-метилиндол (II), полученный также из ангидрогидрометинликорина (III) (РЖХим, 1956, 956). В результате восстановления I по Кижнеру получают 7-(3,4-диметокси-6-метилфенил)-$\Delta^{4,8}$-1-метил-6-оксигексагидроиндол (IV), при дегидрировании которого над Pd/C получают II и 7-(3,4-диметокси-6-метилфенил)-1-метил-6-оксииндол (V); чем доказывают положение N-атома в I (сравни РЖХим, 1955, 29054). При обработке III $AlCl_3$ получают 7-(3,4-диокси-6-метилфенил)-1-метил-2, 3-дигидроиндолфеноламин (VI), при обработке которого CH_2N_2 образуется диметиловый эфир (VII), вероятно, идентичный полученному из галантина основанию Эмде (РЖХим, 1954, 10606). Дегидрирование VII приводит к II, чем косвенно подтверждается структура V. При каталитич. дегидрировании III получают 7-(3,4-метилендиокси-6-метилфенил)-1-метилиндол (VIII). УФ-спектры полученных производных дигидроиндола и индола указывают на свободное вращение у простой связи между ароматич. циклами. Р-р 0,6 *г* I в 14 *мл* диэтиленгликоля нагревают с 1 *мл* 92%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ 1,5 часа при 130°, добавляют 0,3 *г* Na, нагревают 3 часа при 190—195°, добавляют 30 *мл* воды, экстрагируют эфиром и хроматографируют на Al_2O_3. Вымывают C_6H_6 IV, выход 0,27 *г*, т. пл. 126—128° (из петр. эф.-эф.), $[\alpha]^{24,5}D$, 146,8° (*c* 0—374; сп.). Нагревают 0,13 *г* IV и 0,1 *г* 30%-ного Pd/C при 250—260° 10 мин. в атмосфере N_2, экстрагируют C_6H_6, фильтруют и хроматографируют на Al_2O_3. 7 *мл* C_6H_6 вымывают II, выход 25 *мг*, т. пл. 116—118° (из эф.-сп.), следующими порциями C_6H_6 вымывают V, т. пл. 168—169° (из сп. и CH_3OH). Р-р 1 *г* III в 16 *мл* C_6H_5Cl кипятят 3 часа с 3 *г* $AlCl_3$ и разлагают льдом; получают VI, выход 0,526 *г*, т. пл. 159—161° (из бзл.). Оставляют 0,3 *г* VI и 60 *мл* эфир. р-ра CH_2N_2 на 4 дня при ~20°, получают VII, выход 0,296 *г*, т. пл. 69—71° (из эф.), пикрат, т. пл. 169° (разл., из сп.). Нагревают 0,15 *г* VII с 0,1 *г* 30%-ного Pd/C в атмосфере N_2 8 мин. при 200—210°, получают II, выход 0,109 *г*. Нагревают 0,2 *г* III и 0,1 *г* 30%-ного Pd/C 8 мин. при 200° в атмосфере N_2, получают VIII, выход 0,139 *г*, т. пл. 65—67° (из эф.-сп.). Приведены УФ-спектры II, III, IV, V, VI, VII и VIII. Предыдущее сообщение см. РЖхим, 1956, 35997. Н. Ш.

58184. Об алкалоидах *Galanthus Woronovi*. V. Выделение галантамидина. Проскурнина Н. Ф., Яковлева А. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 172—173

Из корней луковиц подснежника Воронова (сем. Амарилисовых) были выделены: ликорин (I) (0,4%), галантин (II) (0,01%) и новый алкалоид галантамидин (III) (0,028%). III $C_{18}H_{23}O_5N$, т. пл. 211—213° (из CH_3OH), $[\alpha]$ *D*—94,2° (*c* 0,53; CH_3OH); иодметилат, т. пл. 219° (разл.). III содержит метилендиоксигруппу, третичный N. Смоченные аммиаком корни были извлечены обычным способом $C_2H_4Cl_2$. I, II, III (в виде смеси) были осаждены NH_4OH из сернокислого р-ра и разделены на основании различной растворимости в ацетоне и спирте. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 29151. Т. П.

58185. Исследования в ряду полиенов. Часть L. «Ангидровитамин A_2». Хенбест, Джонс, Оуэн, Таллер (Studies in the polyene series. Part L. «Anhydrovitamin A_2». Henbest H. B., Jones E. R. H., Owen T. C., Thaller V.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2763—2765 (англ.)

Дегидрирование витамина A_2 (I) действием спирт. р-ра HCl получен ангидровитамин A_2 (II). Показано, что II является 4'-этоксипроизводным ангидровитамина A_1. 0,35 *г* I в 5 *мл* спирта обрабатывают 40 *мл* р-ра HCl в безводн. спирте (20°, 20 мин.). Смесь выливают в воду и экстракцией пентаном и хроматографией на окиси алюминия выделяют II, т. пл. 86—88° (из пентана). 4-метоксипроизводное получают аналогично, применяя р-р HCl в CH_3OH, т. пл. 76—77°. Р-р 1,09 *г* ангидровитамина A_1 в 25 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 0,858 *г* N-бромсукцинимида при —45° в N_2, нагревают в течение 30 мин. до —20°, прибавляют 2,2 *г* N-фенилморфолина и кипятят 2 мин. Из реакционной смеси выделяют 0,62 в-ва с $\lambda_{макс}$ 3700 и 4070 А. Хроматографией на окиси алюминия выделяют в-ва с $\lambda_{макс}$ 3700; 3700 и 4080; 3870, 4080 и 4330А. Все в-ва очень чувствительны к действию O_2. Часть XLIX см. РЖХим, 1954, 25199. Е. К.

58186. От окиси витамина А к витамину А-спирту. Кормье (De l'époxyde de vitamine A à la vitamine A alcool. Cormier Marcel), Bull. Soc. chim. biol., 1954, **36**, № 9, 1255—1264 (франц.)

Раствор витамина А-спирта (I) в петр. эфире (10007/*мл*) в контакте с MnO_2 в темноте обнаруживает по УФ-спектру за 6 час. образование сначала гидрата альдегида (II), затем свободного альдегида — ретинена (III) и, вероятно, витамин А к-ты (IV, $\lambda_{макс}$ 347 *мμ*); при последующем добавлении 3% спирта за 6 дней обнаруживаются последовательно: изомер окиси витамина А (V), $\lambda_{макс}$ 280 *мμ*), II и окись витамина А (VI). При пропускании р-ра I через колонку с MnO_2 быстро образуется VI, затем I разрушается. В колонке с ZnO (прокаленной при 1100—1200° с дефектами кристаллич. решетки) VI быстро превращается в I с промежуточным образованием V и III; такая ZnO является дегидратирующим в-вом и акцептором О. На обычной ZnO из VI образуются IV и III. А. А.

58187. Кальциферол и родственные ему вещества. I. Синтез модельного конъюгированного семициклического триена. Гаррисон, Литго, Триппетт (Calciferol and its relatives. Part I. The synthesis of a model conjugated semicyclic triene. Har-

rison I. T., Lythgoe B., Trippett S.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 4016—4020 (англ.)

Описано получение *транс*-1,2′-циклогексилиденэтилиден-2-метиленциклогексана (I) и показано, что в отличие от кальциферола (Ia) он имеет *транс*- расположение атомов H при центральной двойной связи. Для получения I была применена р-ция Виттига (см. РЖХим, 1955, 34535). Отсутствие изомеризации двойной связи при этой р-ции доказано на примере взаимодействия циклогексилиденэтилидентрифенилфосфорана (II) с циклогексаноном (III). Строение образующегося при этой р-ции дициклогексилиденэтана (IV) доказано озонированием и данными УФ-спектра поглощения. При взаимодействии II с 2-диметиламинометилциклогексаноном (V) образуется *транс*-1-диметиламинометил-2,2′-циклогексилиденэтилиденциклогексан (VI). При разложении метилиодида VI образуется I. *Транс*-конфигурация I доказана встречным получением I из метилентрифенилфосфорана и 2-(2′-циклогексилиден-этилиден)-циклогексанона (VII) и данными УФ-спектра поглощения. I с малеиновым ангидридом с последующим гидролизом дает 1-циклогекселиденметил-1, 2, 3, 4, 5, 6 , 7, 8-октагидронафталин-2,3-дикарбоновую к-ту (VIII), являющуюся структурным аналогом продукта, полученного соответствующим образом из Ia. 27,2 *г* трифенилфосфина перемешивают (0°, 10 мин.) с р-ром 24,6 *г* циклогексилиденэтилбромида в C_6H_6 и оставляют при 20° на 12 час. Получено 30 *г* бромистого циклогексилиденэтилтрифенилфосфония (IX), т. пл. 164°. К суспензии 10 *г* IX в 100 *мл* абс. эфира прибавляют (атмосфера N_2, свободного от O_2) 21,5 *мл* 1,3 н-эфир. р-ра C_4H_9Li и оставляют смесь на 12 час. Затем прибавляют 2,56 *г* III в 15 *мл* эфира, смесь перемешивают 2 часа, отгоняют эфир, добавляют тетрагидрофуран и кипятят 2 часа, получают 3 *г* IV, т. кип. 85—87° при 1 *мм*, т. пл. 45—47°. При озонировании IV в $CHCl_3$ (—25°) выделяют III, идентифицированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона. К р-ру II (из 17 *г* IX) прибавляют р-р 5,8 *г* V в 50 *мл* эфира и перемешивают 24 часа. Добавляют 2 *мл* воды, избыток разб. HCl, отделяют кислый слой, подщелачивают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 1,7 *г* VI, т. кип. 105—125° (т-ра бани) при $3 \cdot 10^{-5}$ *мм*; метилиодид, т. пл. 214° (из смеси сп. бзл). Смесь 1,2 *г* метилиодида VI, 30 *мл* воды и Ag_2O (из 3,6 *г* $AgNO_3$) перемешивают 4 часа, получают 250 *мг* I, т. кип. 60—95° (т-ра бани) при 10^{-4} *мм*, т. пл. 14—16°. К суспензии 1,9 *г* бромистого метилтрифенилфосфония в 50 *мл* эфира прибавляют 4,1 *мл* 1,3 н. эфирн. р-ра C_4H_9Li, смесь перемешивают 4 часа, добавляют 1 *г* VII в 10 *мл* эфира и перемешивают 12 час., получают 0,55 *г* I. При действии 0,25%-ного водно-спирт. р-ра H_2SO_4 при 20° (22 часа) I превращается в изомерный триен (X). Смесь 162 *мг* I, 95 *мг* малеинового ангидрида и 10 *мл* C_6H_6 кипятят 3,5 часа, удаляют р-ритель и остаток нагревают (100°, 40 мин.) с 10%-ным р-ром NaOH, получают 150 *мг* VIII, т. пл. 178—180° (разл.). При озонировании VIII получен III. Исследована также скорость образования аддукта с малеиновым ангидридом из I и Ia. Приведены кривые УФ-спектров для I и IV и спектральные данные для метилиодида VI и X. С. А.

I R = CH_2; IV R = H_2; VI R = $<^{CH_2N(CH_3)_2}_{H}$

58188. Мицелианамид. **Берч, Масси-Уэстропп, Риккардс** (Mycelianamide. Birch A. J., Massy-Westropp R. A., Rickards R. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 49, 1599 (англ.)

Найдено, что при кислом гидролизе мицелианамида (I) образуется аланин, и что *n*-мицелоксибензойная к-та идентична *n*-геранилоксибензойной к-те, т. пл. 119—120°, амид. т. пл. 119—120,5°. Для I предложена ф-ла: $(CH_3)_2C = CH(CH_2)_2\ C(CH_3) = CHCH_2O$-*n*-$C_6H_4$-COCHCONHCH($CH_3$)CONOH. Положение оксигруппы не доказано (см. Oxford A. E., Raistrick H., Biochem. J., 1948, 42, 323). Б. Т.

58189. Химия тироцидина. III. Структура тироцидина А. Паладини, Крейг (The chemistry of tyrocidine. III. The structure of tyrocidine A. Paladini Alejandro, Craig Lyman C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 3, 688—692 (англ.)

Тироцидин А (I) подвергают частичному гидролизу (оптимальные условия 80°, конц. HCl) и продукты распада разделяют комбинацией методов: противоточного распределения, ионного обмена на дауэкс 2 и 50, хроматографии на бумаге. Общие приемы исследования приведены ранее (см. Consden, Gordon, Martin, Biochem. J., 1947, 41, 590; Sanger, Tuppy, там же, 1951, 49, 463; РЖХим, 1954, 16453; Craig и др. Anal. Chem., 1950, 22, 1426; Craig, Hausmann, Ahrens Harfenist, там же, 1951, 23, 1236; 1326; РЖХим, 1954, 16453.) Особенность этой работы заключается в применяемой аппаратуре для разделения полипептидов из гидролизата. Выделен ряд пептидов и определена последовательность аминокислотных остатков. На основании этого установлено, что I является *l*-валил-,*l*-орнитил-,*l*- лейцил-,*d*-фенилаланил-, l-пролил-, *l*-фенилаланил-,*d*-фенилаланил,*l*-аспарагил,-*l*-глутамил-,*l*-тирозилциклопептидом. Подробно описывается процесс выделения и разделения пептидов и аминокислот, приводятся кривые противоточного распределения, ионного обмена, хроматографии на бумаге и технолог. схема анализа. А. А.

58190. Синтез хлористого бетаинилизобутиламина и хлористого бетаинилизоамиламина. Шелл (Sinteza clorurii betainil-*iso*-butil-aminei si a clorurii betainiliso-*iso*-amil-aminei. Schell Horst D.), Comun. Acad. R. P. R., 1955, 5, № 7, 1071—1078 (рум.; рез. русс., франц.)

Получены хлористые соли бетаинилизобутиламина (I) и бетаинилизоамиламина (II), N-бетаинил-D,L-валина (III) и N-бетаинил-L-лейцина (IV). К р-ру 2 *г* изобутиламина в 25 *мл* 10%-ного NaOH добавляют (т-ра <0°, 20 мин.) р-р 3,1 *г* $ClCH_2COCl$ в 7 *мл* толуола, после 15 мин. подкисляют 1 н. HCl, извлекают $CHCl_3$, полученный неочищ. N-хлорацетилизобутиламин выдерживают 3 суток с избытком спирт. р-ра $(CH_3)_3N$ в запаянной трубке при ~20°, получают I, т. пл. 205—207° (из ацетона). Аналогично получен неочищ. N-хлорацетилизоамиламин, который действием 21%-ного спирт. р-ра $(CH_3)_3N$ превращают в II, т. пл. 216—218° (из сп.-ацетона). 1 *г* N-хлорацетил-D,L-валина в 15 *мл* 21%-ного р-ра $(CH_3)_3N$ выдерживают 3 суток, отфильтровывают 0,6 *г* неидентифицированного в-ва, т. пл. 224°, фильтрат упаривают, добавляют петр. эфир, выход III 0,7 *г*, т. пл. 205—207° (из сп.-ацетона). Аналогично из 2 *г* N-хлорацетил-L-лейцина и 30 *мл* 21%-ного спирт. р-ра $(CH_3)_3N$ получают IV, выход 2,2 *г*, т. пл. 199—200° (многократно из сп. эф. или сп.-ацетона). Декарбоксилирование III и IV сопровождается разложением. И. А.

58191. Производные цитидина. Фукухара, Виссер (Cytidine derivatives. Fukuhara T. K., Visser D. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2393— 2395 (англ.)

Фотохимическим галоидированием цитидина (I) получены 5-хлорцитидин (II) и 5-бромцитидин (III). Обработкой III NH_3 получен 5-аминоцитидин (IV). Положение заместителей подтверждено УФ-спектрами II—IV, а также положительной р-цией IV с фосфомолибдатом. Микробиологич. испытания показали, что

II—IV ингибируют рост Neurospora 1298 сильней, чем соответствующие уридиновые производные; наибольшей ингибирующей активностью обладает **II**. Р-р 0,02 моля **I** в 350 *мл* лед. CH_3COOH и 250 *мл* безводн. пиридина охлаждают до т-ры ниже 0°, облучают УФ-светом и прибавляют р-р 1,5 *г* Cl_2 в 10 *мл* безводн. CCl_4. Освещение прекращают и через ~12 час. (~20°) упаривают в вакууме; выход триацетата **II** 43%, т. пл. 157,2—158° (из сп.; затем из воды). Триацетат **II** гидролизуют 5—6%-ным р-ром NH_3 в CH_3OH (3 дня); выход **II** 95%, т. пл. 202—202,5° (из абс. сп.); пикрат, т. пл. 173—174°. Аналогично бромированием **I** получен триацетат **III**, выход 79%, т. пл. 162—163° (из воды), а из него **III**, выход 88%, т. пл. 182—183°. 0,006 моля **III** нагревают 5 дней при 35—40° с 20 *мл* жидкого NH_3; **IV** выделяют в виде сульфата, выход 12%, т. пл. 211—212° (разл.). С. А.

58192. Аминокислоты и пептиды. XVI. Пептиды DL-α,β-диаминопропионовой кислоты. Подушка, Рудингер, Шорм (Amino-acids and peptides. XVI. Peptides of DL-α, β-diaminopropionic acid. Poduška K., Rudinger J., Šorm F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1174—1182 (англ.; рез. русс.); Chem. listy, 1955, **49**, 737 (чеш.) См. РЖХим, 1956, 36025.

58193. Синтез фосфопептидов. О-фосфо-DL-серилглицин. Фёльш (Synthesis of phospho-peptides. O-Phospho-DL-seryl-glycine. Fölsch Georg), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 1039 (англ.)

Р-цией бензилового эфира-N-карбобензокси-DL-серилглицина с $ClPO(OCH_2C_6H_5)_2$ при низкой т-ре в пиридине с последующим отщеплением карбобензокси и бензильных групп гидрированием H_2 на Pd получен *о*-фосфо-DL-серилглицин, выход 20%, т. пл. 178° (очищен хроматографированием на дауэкс 50). Аналогично получены другие пептиды L-О-фосфосерина. С. А.

58194. Синтез S-(5′-дезоксиаденозин-5′)-гомоцистеина, продукта энзиматического метилирования, с участием «активного метионина». Баддили, Джеймисон (Synthesis of S-(5′-deoxyadenosine-5′)-homocysteine, a product from enzymic methylations involving «active methionine». Baddiley J., Jamieson G. A.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1085—1089 (англ.)

Синтезирован S-(5′-дезоксиаденозин-5′)-гомоцистеин (**I**), идентичный продукту превращения «активного метионина» (**II**) в результате энзиматич. метилирования. Для синтеза **I** исследовано несколько путей.

I, II, VII, VIII, X   III, IV

I R = $SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, R′ = H, **II** R = $S^+(CH_3)CH_2CH_2(NH_2)COO^-$, R′ = H; **VII** R = $OSO_2C_6H_4CH_3$-*n*, R′R′ = = $C(CH_3)_2$; **VIII** R = SH, R′R′ = $C(CH_3)_2$; **X** R = $SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$; R′R′ = $C(CH_3)_2$; **III** R = $OSO_2C_6H_4CH_3$-*n*; **IV** R = SH

2′3′-О-изопропилиден-5′-О-(*n*-толуолсульфо)-уридин (**III**) с хорошим выходом превращается в 5′-дезокси-5′-меркапто-2′,3′-О-изопропилиденуридин (**IV**), но последний не удается ввести в р-цию с бромгидратом γ-бром-α-аминомасляной к-ты (**V**) и γ-бром-α-формамидомасляной к-ты (**VI**). 2′, 3′-О-изопропилиден-5′-О-*n*-толуолсульфоаденозин (**VII**) превращается в 5′дезокси-5′-меркапто-2′,3′-О-изопропилиденаденозин (**VIII**) лишь с небольшим выходом. В р-ции **VIII** с **VI** большие потери происходят при удалении формильной группы и выход **I** невелик. Р-ция **VIII** с этиловым эфиром γ-хлор-α-*n*-толуолсульфоаминомасляной к-ты (**IX**) приводит к смеси S-(5′-дезокси-2′,3′-О-изопропилиденаденозин-5)-гомоцистеина (**X**) и небольших кол-в **I**. Р-ция **VII** и гомоцистеина (**XI**) ведет к почти чистому **X**, гидролизом изопропильной группы которого получается **I**. Метилирование **I** дает с хорошим выходом **II**. 5,2 *г* **VII** и 6 *г* CH_3COSK в смеси спирта с ацетоном (50 *мл*, 1 : 1) кипятят 3 часа, фильтрат упаривают в вакууме досуха. Остаток растворяют в $CHCl_3$, промывают водой, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* CH_3OH, насыщают сухим NH_3 и через 10 мин. упаривают и отфильтровывают **VIII**, т. пл. 186—189°. По описанной методике (Levene, Tipson, Z. Biol. Chem., 1934, **106**, 113) получают 2′,3′-О-изопропилиденуридин, т. пл. 162°, и из него **III** (17 *г* из 17 *г* исходного в-ва), т. пл. 150° (из смеси ацетон-эф. + петр. эф.). **IV** получают аналогично **VIII** из 4,4 *г* **III**, 2,2 *г* CH_3COSK в 100 *мл* ацетона, выход 88%, т. пл. 200—215° (из CH_3OH-сп., 1 : 1). 5 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ встряхивают с 4,5 *г* бромгидрата α-амино-γ-бутиролактона в 50 *мл* сухого пиридина, через ~ 12 час. упаривают в вакууме, прибавляют воду и экстрагируют $CHCl_3$. Из экстрактов выделяют α-(*n*-толуолсульфамидо)-γ-бутиролактон (**XII**), выход 4,2 *г*, т. пл. 108—110° (из воды). 1 *г* **XII** оставляют на ~ 12 час. в 30 *мл* спирта, насыщ. HCl (газ), упаривают в вакууме и выделяют **IX**, выход 0,8 *г*, т. пл. 65—67° (из петр. эф.). К C_2H_5ONa (из 0,09 *г* Na в 25 *мл* сп.) прибавляют 0,26 *г* C_2H_5SH, упаривают до 10 *мл*, прибавляют 25 *мл* диметилформамида (**XIII**), 0,63 *г* **IX** в 25 *мл* **XIII**, нагревают 3 часа при 100°, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$, экстракты вновь упаривают и остаток кипятят 20 мин. с 20 *мл* 1 н. NaOH. Na^+ удаляют на амберлите IRC = 50 (H^+ форма), р-р упаривают в вакууме, прибавляют 20 *мл* жидкого NH_3 и Na до голубого окрашивания. Упаривают NH_3 в вакууме, прибавляют воду и пропускают через амберлит IR-120 (аммонийная форма), элюат упаривают и пропускают через амберлит IR -4B (гидроксильная форма). Упариванием р-ра выделяют этионин, выход 0,04 *г*, т. пл. 235° (разл.; из водн. сп.), R_f 0,51 (бутанол-CH_3COOH-вода). К 1,36 *г* **XI** в 50 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,46 *г* Na и **VII** (из 4,6 *г* 2′,3′-О-изопропилиденаденозина) в 50 *мл* жидкого NH_3, упаривают и пропускают через амберлит IR-120 (аммонийная форма), р-р упаривают и пропускают через амберлит IR-4B (гидроксильная форма). Элюат упаривают досуха в вакууме и выделяют **X** (с небольшой примесью **XI**), R_f 0,3 (бутанол-CH_3COOH-вода) и R_f 0,61 (*н*-C_3H_7OH-NH_4OH-вода). Изопропильный остаток удаляют 16 *мл* 1 н. H_2SO_4 (36 час., ~20°), прибавляют $Ba(OH)_2$, фильтрат упаривают в вакууме досуха и выделяют **I**, выход 520 *мг*, т. пл. 204° (разл.; из водн. сп.); пикрат **I**, т. пл. 170° (разл.), R_f 0,08 (бутанол-CH_3COOH-вода) и R_f 0,38 (*н*-C_3H_7OH-NH_4OH-вода); синтетич. и природный препарат идентичны. К 186 *мг* **I** в 2 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,5 *мл* CH_3J и в запаянной трубке держат 6 дней. Р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в 3 *мл* 0,1 н. HCl и прибавляют насыщ. р-р соли Рейнеке (pH 2). 350 *мг* выпавшей соли встряхивают в ацетоне 24 часа с 0,5 *г* Ag_2SO_4, фильтрат упаривают досуха в вакууме; хроматографически доказано образование **II**, идентичного природному.

58195. Дитиолы. Часть XV. Некоторые полиоксипроизводные 3,4-димеркаптобутанола. Джохари, Оуэн (Dithiols. Part XV. Some polyhydroxy-derivatives of 3 : 4-dimercaptobutanol. Johary

N. S., O w e n L. N.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1292—1298 (англ.)

Синтезированы полностью ацетилированные полиоксипроизводные 3,4-димеркаптобутанола: 3,4-бисацетилтиобутил-2,3, 4, 6-тетра-O-ацетил-β-D-глюкозид (**I**), стереоизомерные 1,2,3,4, 5-пента-O-ацетил-6-O-(3,4-бисацетилтиобутил)-D-маннит (**II**) и D-глюцит (**III**), а также 3-O-(бутен-3-ил-1)-1,2, 5, 6-ди-O-изопропилиден-(**IV**) и 3-O-(бутен-3-ил-1)-D-манниты (**V**). Дезацетилирование **I**—**III** в атмосфере N_2 р-ром $Ba(OCH_3)_2$ сопровождается частичной циклизацией. При кипячении с разб. H_2SO_4 **IV** отщепляет маннит быстро, **V**— более медленно. 249 *г* бутин-3-ола-1 гидрируют (6 час.) в 1 *л* спирта с 20 *г* 2,5%-ного Pd/C до бутен-3-ола-1 (**VI**), выход 154 *г*, т. кип. 113—114°, n^{21} *D* 1,4206; 3,5-динитробензоат, т. пл. 45—47° (из CH_3OH); α-нафтилуретан, т. пл. 78° (из петр. эф.). К смеси 82 *г* ацетобромглюкозы, 35 *г* Ag_2CO_3, 25 *г* безводн. Na_2SO_4, 50 *г* стеклянных бус в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют (15 мин.) 17,3 *г* **VI**, перемешивают (2 часа, 18°; 3 часа, 60°), кипятят 30 мин., выделяют бутен-3-ил-1 тетра-O-ацетил-β-глюкозид (**VII**), выход 23 *г*, т. пл. 80° (из сп. + петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$—23,4° (*c* 4; в хлф.). Р-р 13 *г* **VII** в 150 *мл* CCl_4 обрабатывают (2 часа) 5,2 *г* Br_2 в 50 *мл* CCl_4, получают 17,5 *г* дибромида **VII**; его кипятят (6 час., атмосфера N_2) с 8,2 *г* CH_3COSK (**VIII**) и 0,2 *г* CH_3COSH (**IX**) в 110 *мл* спирта, выход **I** 15,9 *г*, $n^{19}D$ 1,4962, $[\alpha]^{21}$ *D* —17,2° (*c* 3; хлф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2300 A (ε 7500). Растворяют 1,2 *г* Na в 8 *г* **VI** и 10 *мл* C_6H_6, прибавляют горячий р-р 11,8 *г* 5,6-ангидро-1, 2, 3, 4-ди-O-изопропилиден-D-маннита (Bladon, Owen, J. Chem. Soc., 1950, 591) в 90 *мл* C_6H_6, кипятят 7 час., выделяют 6-O-(бутен-3-ил-1)-1, 2, -3, 4-ди-O-изопропилиден-D-маннит-(**X**), выход 64%, т. кип. 130—140° (баня) /0,0001 *мм*, $n^{19}D$ 1,4595, $[\alpha]^{23}$ *D*+16° (*c* 4; сп.). Р-р 8,8 *г* **X** в 100 *мл* водн. (1 : 1) спирта и 2 *г* H_2SO_4 кипятят 18 мин.,выход 1-O-(бутен-3-ил-1)-D-маннита (**XI**) 5,3 *г* (неочищ.), т. пл. 93—94° (из сп.-этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ + 7,3° (*c* 3; вода). 12,3 *г* **XI** ацетилируют (100°, 6 час.) 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 6 *г* CH_3COONa до 1,2,3,4, 5-пента-O-ацетил-6-O-(бутен-3-ил-1)-D-маннита т. пл. 61—63° (из водн. сп.), $[\alpha]^{21}D$ + 29,4° (*c* 7; сп.) и (аналогично **VII**) переводят в дибромид (**XII**), т. пл. 87° (из сп.-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ + 42,2° (*c* 5; хлф.); в маточных р-рах —гекса-O-ацетил-D-маннит (**XIII**). 5 *г* **XII** и 2,4 *г* **VIII** кипятят в 50 *мл* спирта (6 час., атмосфера N_2) и, аналогично **I**, выделяют **II**, т. кип. 240—250° (баня) /0,0001 *мм*, n^{22} *D*1,4883, $[\alpha]^{22}D$ + 9,2° (*c* 6; хлф.), $\lambda_{макс}$ 2300 A (ε7600). К горячему р-ру из 40 *г* **VI** и 4,7 *г* Na прибавляют 41 *г* 5,6-ангидро-1, 3, 2, 4-ди-O-этилен-D-глюцита в 250 *мл* C_6H_6, кипятят 7 час., выделяют 6-O-(бутен-3-ил-1)-1,3, 2,4-ди-O-этилиден- D-глюцит (**XIV**), выход 59%, т. кип. 165—175° (баня)/0,0004 *мм*, n^{20} *D* 1,4790, $[\alpha]^{20}D$ +4,8° (*c* 4,1; хлф.). Более высококипящая фракция содержит, повидимому, 5′,6-[6′-O-(бутен-3-ил-1)-1′,3′,2′, 4′-ди-O-этилиден) [1,3,2,4-ди-O-этилиден)-дисорбитовый эфир, т. пл. 158° (из сп. -петр. эф.). 29 *г* **XIV** нагревают 3,5 часа с 300 *мл* 4%-ного р-ра H_2SO_4 и 150 *мл* спирта, нейтрализуют $BaCO_3$, упаривают, ацетилируют (100°, 10час.) 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 12 *г* CH_3COONa, выход 1,2,3,4, 5-пента-O-ацетил-6-O-(бутен-3-ил-1-D-глюцита (**XV**) 26 *г*, т. кип. 190—210° (баня) /0,001 *мм*, n^{21} *D* 1,4545, $[\alpha]^{22}D$ + 4,9° (*c* 5; хлф). Бромируя 8,8 *г* **XV** (как **VII**), получают 21,1 *г* дибромида (**XVI**), т. кип. 210—240° (баня) 0,001 *мм*, n^{20} *D* 1,4853, $[\alpha]^{18}D$ —3,7° (*c* 5; хлф); кипячение (6 час., атмосфера N_2) 12,9 *г* **XVI** с 6 *г* **VIII** и 0,2 *г* **IX** в 120 *мл* спирта приводит к **III**, выход 10 *г*, n^{20} *D* 1,5027, $\lambda_{макс}$ (в. сп.) 2290A (ε 6000). К р-ру 55,5 *г* 1,2,5,6-ди-O-изопропилиден-D-маннита в 200 *мл* диоксана прибавляют горячий р-р NaOH (70 *г* в 70 *мл* воды) и кипятят 20 час., постепенно добавляя 37 *г* бромистого бутен-3-или-1 (из **VI**) в 70 *мл* диоксана, выход **IV** 85%, т. кип. 135—145° (баня)/0,0004 *мм*, n^{22} *D* 1,4585, $[\alpha]^{21}$ *D* + 10,7° (*c* 3; сп.). 7,7 *г* **IV** кипятят 15 мин. с 80 *мл* водн. спирта (1 : 1) и 2 *мл* H_2SO_4, выход **V** (неочищ.) 4,7 *г*, т. пл. 93—96° (из сп. + этилацетат), $[\alpha]^{22}$ *D* + 16,7° (*c* 4; вода). Пентаацетат **V**, т. кип. 190—215° (баня)/0,0001 *мм*, n^{16} *D* 1,4534, $[\alpha]^{17}D$ + 32,3° (*c* 5; хлф.), при бромировании в CCl_4 дает 1,2,4,5,6-пента-O-ацетил-3-O- (3,4- дибромбутил) -D-маннит, *n* *D* 1,4833, и **XIII**. При терапии As-отравлений **I** действует несколько слабее, чем его пропиловый гомолог («BAL-глюкозид»). Часть XIV см. РЖХим, 1955, 34394.

Ю. С.

58196. Синтез ряда 15-кетогликолей и 15-кетожирных кислот из устиловой кислоты. К р о с л и, К р е й г (Syntheses of a series of 15-ketoglycols and 15-keto fatty acids from ustilic acid. C r o s s l e y A. T., C r a i g B. M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 9, 1426—1432 (англ.)

Метиловый эфир 15, 16-диоксипальмитиновой (устиловой) к-ты А (**I**) превращен в 1, 2, 16-триокси-16-метилгептадекан (**II**). При окислении **II** получена 15-метил-15-оксигексадекановая к-та (**III**), которая через 15-бром-15-метилгексадекановую к-ту (**IV**) превращена в 15-метилгексадекановую к-ту (**V**). Ряд 15-кетокислот синтезирован из амида изопропилиденустиловой к-ты А (**VI**) и реактива Гриньяра с последующим окислением гликольной группы. 158 *г* смеси устиловых к-т (**VII** А и **VII** Б) разделено встряхиванием (4 часа) с 1 *л* сухого ацетона + 1% H_2SO_4 (см. РЖХим, 1954, 18137), выход изопропилиден-**VIIА** (**VIII**) 163*г*, т. пл. 64—65° (из ацетона), и диизопропилиден-**VII** Б 12 *г*, т. пл. 42—43°. При этерификации CH_2N_2 154 *г* **VIII** получено 160 *г* ее метилового эфира (**IX**), т. пл. 46,3—46,7° (из ацетона). 20 *г* **IX** кипятили 2 часа с 4%-ным р-ром HCl в CH_3OH, выход **I** 16,2 *г*, т. пл. 85,2—86,1° (из сп.). Проведена р-ция Гриньяра 10 *г* **I** с 23,5 *г* CH_3MgJ в эфире (кипячение, 10 час.), получено 10,1*г* **II**, т. пл. 55,5—56° (из ацетона). 5 *г* **II** в 140 *мл* CH_3COOH окислено 7 *г* CrO_3(12 час., 3°), выход **III** 2,63 *г*, т. пл. 70,5—71,5° (из ацетона). Из 1,39 *г* **III** и 10 *мл* 50%-ного р-ра HBr в CH_3COOH (14 час., 22°) получена кислота **IV**, выход 1,71 *г*, т. пл. 45—46,5°. Р-р 1,65 *г* **IV** в 70 *мл* спирта + 5 *мл* 4 н. NaOH восстановлен со скелетным Ni (14 час., 25°, 1,6 *ат*), затем 4 часа, 80°, 56 *ат*; выделена **V**, т. пл. 60,7—61,3° (из сп.); *n*-бромфенациловое производное, т. пл. 83,1—83,6°. Из 70 *г* **IX** с 1,5 *кг* 25%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH (6,5 часа, 180°, в автоклаве) получен **VI**, выход 55 *г*, т. пл. 99,7—100,3° (из CH_3OH). Р-р 47,5 *г* CH_3MgBr в 440 *мл* эфира добавлен к р-ру 33,9 *г* **VI** в 1,5 *л* смеси C_6H_6 и эфира (1 : 1), смесь кипятили 8 час. Изопропилиден- 1,2-диокси-16-кетогептадекан (**X**) хроматографирован в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымыт C_6H_6, выход 25 *г*, т. пл. 40—40,5°; семикарбазон (СК), т. пл. 123,5—124°. **X** (8 *г*) в 70 *мл* $CHCl_3$ омылен 30 *мл* 20%-ного р-ра HCl в 85%-ном водн. CH_3OH (2 часа, 20°), затем дополнительно 50 *мл* 3%-ного спирт. р-ра KOH 20 мин., 50°), выход 1,2-диокси-16-кетогептадекана **XI**) 5,5 *г*, т. пл. 83—83,7° (из бзл). Аналогично получены: 1,2-диокси-16-кетооктадекан, 1,2-диокси-16-кетононадекан, 1,2-диокси-16-кетоэйкозан (т. пл. 93,8°, 92,5°, 93,9°) через их изопропилиденовые производные (т. пл. 37°; 43°; 48,5°). К р-ру 300 *мг* $(CH_3COO)_4Pb$ (**XII**) в 25 *мл* сухого C_6H_6 добавлен (6 час., 50°, в струе O_2, насыщ. C_6H_6) теплый р-р 500 *мг* **XI** в 10 *мл* C_6H_6, через каждые 45 мин. добавлено 450 *мг* **XII**. Еще через 1,5 часа (50°) добавлено 100 *мг* этиленгликоля, к теплому фильтрату прилито 10 *мл* 30%-ной CH_3COOH и 100 *мл* воды. 15-кетогексадекановая к-та (**XIII**) извлечена C_6H_6 и очищена переводом через метиловый эфир, т. пл. **XIII** 82,3° (из CH_3OH); СК, т. пл. 129,6°. Анало-

гично получены к-ты: 15-кетогептадекановая, 15-кетооктадекановая, 15-кетононадекановая, т. пл. 85,7—86,1°, 83,4°, 85,7°. При увеличении мол. веса к-ты выходы уменьшались. Приведены данные ИК-спектров **III**, **V**, 1,2-диокси-15-кетосоединений и 15-кетокислот. Все т-ры плавления исправлены. А. Л.

58197. Шерстный воск. Часть IV. Строение алифатических диолов. Хорн, Хауген (Wool wax. Part IV. The constitution of the aliphatic diols. Horn D. H. S., Hougen F. W.), J. Chem. Soc., 1953, Nov., 3533—3538 (англ.)

Из неомыляемой фракции (НФ) шерстного воска выделены алкандиолы-1,2. Воск из мериносовой шерсти, экстрагированный изогептаном (выход 14,8% от шерсти), омыляют спирт. р-ром КОН (40°, 24 часа), извлекают НФ *н*-гексаном (выход 38% от воска), растворяют в эфире и хроматографируют на Al_2O_3; выход смеси диолов 6,2% от НФ; ее ацетилируют, повторно фракционируют на ректификационной колонке (давл. 1 *мм*) и омыляют спирт. р-ром КОН. Кристаллизацией из CH_3OH и гексана получают: *н*-гексадекандиол-1,2, т. пл. 84—84,4°, длина ячейки кристалла (*a*) 36,7Å; 16-метилгептадекандиол-1,2, т. пл. 75—75,4°, *a* 40,6A; диацетат, т. пл. 16—17° (из CH_3OH), т. кип. 186,5°/1 *мм*, $[\alpha]^{20} D$ + 0,012° (без р-рителя); 18-метилнонадекандиол-1,2, т. пл. 80,8—81,1°, *a* 44,5A; диацетат, т. пл. 26—27°, т. кип. 203°/1 *мм*; 20 метилгенэйкозандиол-1,2, т. пл. 84—84,4°, *a* 48,6Å; диацетат, т. пл. 33,3—33,8°, т. кип. 217—219°/1 *мм*; 22-метилтрикозандиол-1,2, т. пл. 86,6—87° (в статье 86,6—97°), *a* 52,3A; диацетат, т. пл. 37,5—38,5°, т. кип. 228—230°/1 *мм*. Строение диолов доказано изучением ИК-спектров, а также окислением избытком $Pb(CH_3COO)_4$ в токе воздуха (50—60°, 2 часа) до к-т. Приведены кривые и данные ИК-спектров диолов. Часть III см. РЖХим, 1955, 23855. С. П.

58198. Шерстный воск. Часть V. Строение α-оксикислот, полученных из шерстного воска. Хорн, Хауген, Рудлофф, Саттон (Wool wax. Part V. The constitution of the α-hydroxyacids derived therefrom. Horn D. H. S., Hougen F. W., Rudloff E. von, Sutton D. A.), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 177—180 (англ.)

Из омыляемой фракции шерстного воска, полученного экстракцией мериносовой шерсти, выделены оптически активные α-оксикислоты. Омылением шерстного воска с последующим подкислением и экстракцией получают до 90% к-т, содержащихся в воске. Смесь к-т в виде метиловых эфиров разделяют методом противоточного распределения (р-рители гексан и 85%-ный спирт) на три группы: смолистые к-ты с высоким мол. весом (11%), α-оксикислоты (27%) и к-ты, не содержащие ОН-групп (62%). С целью очистки α-оксикислот их метиловые эфиры фракционируют на ректификационной колонке (давл. 1 *мм*) (см. пред. реф.), кристаллизуют и, где необходимо, хроматографируют. Выделены (приводятся т. пл. в°С и $[\alpha_D]$): 2-окси-*н*-додекановая к-та (**I**), 78—78,5, —2,8°; 2-окси-*н*-тетрадекановая к-та (**II**), 88,2—88,5, —3,1°; 2-окси-*н*-гексадекановая к-та (**III**), 93,3—93,5,—3,2°; 2-окси-*н*-гептадекановая к-та (**IV**),—,—3,8°; 2-окси-16-метилгептадекановая к-та (**V**), ~78,—3,8° (все $[\alpha_D]$ определены в $CHCl_3$). Строение **I**, **II** и **III** доказано окислением тетраацетатом свинца в токе воздуха до соответствующих жирных к-т известного строения, содержащих в своем составе на один атом углерода меньше. Строение **IV** и **V** подтверждено восстановлением к-т, содержащихся в воске, $LiAlH_4$ и получением диолов-1,2 известного строения. С. П.

58199. Синтез *dl*-криптона. Соффер, Евник (The synthesis of *dl*-cryptone. Soffer Milton D., Jevink Margaret A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1003—1006 (англ.)

Описано два метода получения *dl*-криптона (4-изопропилциклогексен-2-она-1) (**I**). Первый метод состоит в восстановлении *п*-изопропиланизола (**II**) Li в жидком NH_3 (РЖХим, 1954, 47983 до 2,5-дигидро-4-изопропиланизола (**III**) с последующим превращением в семикарбазон **I** (**IV**). Обработка **III** по Берчу (Birch, J. Chem. Soc., 1946, 593) дает 4-изопропилциклогексен-3-он (**V**). Изомеризация **V** в **I** не удается из-за чувствительности к к-там и щелочам и установления равновесия **I**⇆**V**, но может быть успешнее осуществлена действием семикарбазида. По второму методу *п*-изопропилциклогексанол (**VI**) окисляют N-бромацетамидом (**VII**) до 4-изопропилциклогексанона (**VIII**), который действием бромсукцинимида (**IX**) превращают в 2-бром-4-изопропилциклогексанон (**X**). При обработке **X** коллидином (**XI**) получают смесь **I** и **V**, которую разделяют перегонкой. **V** может быть превращен в **I** через соответствующий семикарбазон. **II** получают обычным методом, выход 77%, т. кип. 81—82/10 *мм*, $n^{20} D$ 1,5038. 12,2 *г* **II** в 800 *мл* абс. эфира обрабатывают как описано ранее (см. ссылку выше) 1 *л* жидкого NH_3 и 16,8 *г* Li, во время р-ции прибавляют еще 500 *мл* жидкого NH_3, получают **III**, выход 96% (неочищ.). **III** нагревают в спирте, содержащем HCl, 2 мин. с 2,4-динитрофенилгидразином (**XII**), получают 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **I** (**XIII**), т. пл. 135—136° (из абс. сп.). Аналогичное восстановление по Берчу (см. ссылку выше) дает **XIII** с выходом 26%. 0,152 *г* **III**, 1,1 *г* хлоргидрата семикарбазида (**XIV**) и 10 *мл* CH_3OH нагревают 20 мин., разбавляют водой, получают **IV**, выход 65% (неочищ.), т. пл. 187—188° (из водн. CH_3OH) при нагревании в течение 3 мин. в спирте получают смесь **IV** и семикарбазона **V** (**XV**). 3,95 *г* **III** в водн. спирте превращают по методу Берча (см. ссылку выше) в бисульфитное производное, промывают спиртом и эфиром, обрабатывают содой, получают **V**, выход 34%, т. кип. 77—78° /7 *мм*, $n^{20} D$ 1,4710. К 0,138 *г* **V** в 5 *мл* CH_3OH прибавляют при 0° 0,22 *г* **XIV** и 0,24 *г* CH_3COONa в 2 *мл* воды, содержащей две капли C_5H_5N, получают **XV**, выход 92% (неочищ.), т. пл. 162—163° (из эф.). **VI** получают описанным методом (Frank R. L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3889), выход 93%, т. кип. 93—94°/10 *мм*, $n^{20} D$ 1,4662. 33 *г* **VI** обрабатывают 66 *г* **VII** в 900 *мл* ацетона и 238 *г* льда, выдерживают 3 часа при 0°—5°, обесцвечивают р-ром Na_2SO_3 и извлекают CH_2Cl_2, сушат, р-ритель отгоняют, **VIII** выделяют через бисульфитное соединение, которое разлагают 10%-ным КОН, выход 87%, т. кип. 86—88°/12 *мм*, $n^{20} D$ 1,4572; семикарбазон, т. пл. 186—187°; ДНФГ, т. пл. 118—119°. 28 *г* **VII** в 700 *мл* CCl_4 и 36 *г* **IX** нагревают 12 час. в N_2, фильтруют, фильтрат промывают водой, р-ритель отгоняют в токе N_2, перегонка дает **X**, выход 69%, т. кип. 83—85°/0,04 *мм*, $n^{20} D$ 1,5018. 21,9 *г* **X** и 70 *мл* **XI** нагревают в N_2 20 мин., извлекают эфиром, промывают водой и разб. HCl, затем 5%-ным NaOH, водой, р-ритель отгоняют, собирают фракцию с т. кип. 33—45°/0,1 *мм* (выход 50%), которую разгоняют на колонке в 60 теоретич. тарелок при 0,4 *мм* и получают **V**, выход 1,9 *г*, т. кип. 44—47°, $n^{20} D$ 4738, и **I**, выход 2,3 *г*, т. кип. 53—56°, $n^{20} D$ 1,4818. **V** обрабатывают при 0° в течение 30 мин. **XII** в спирте, выход ДНФГ **V** (**XVI**) 83%, т. пл. 107—108° (из абс. сп.). 0,138 *г* **V**, 0,198 *г* **XII** в 14 *мл* спирта, содержащего 0,4 *мл* конц. HCl, нагревают 3 мин., получают **XIII**, выход 88% (неочищ.), 0,03 *г* **XVI** нагревают 2 мин. в спирте, содержащем 5% конц. HCl, выход **XIII** 0,02 *г* (неочищ.). 1,1 *г* **X** и 1,1 *г* **XII** в 150 *мл* $CHCl_3$ нагревают 20 мин. в токе N_2, р-р упаривают в вакууме, прибавляют немного петр. эфира, выход ДНФГ **X** (**XVII**) 91% (неочищ.), т. пл. 136° (из хлф.-петр. эф.).

0,44 *г* **X** и 0,4 *г* **XII** нагревают 3 мин. в 24 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* CH_3COOH, получают ДНФГ, 2-этокси-4-изопропилциклогексанона, выход 58% (неочищ.), т. пл. 151,5—152° (из абс. сп.). 0,6 *г* **XVII** и 4 *мл* CH_3COOH нагревают 3 мин., прибавляют воду, выход **XIII** 21% (неочищ.). 9,26 *г* **XVII** и 70 *мл* CH_3COOH нагревают 5 мин., прибавляют 4,08 *г* 65%-ной $CH_3COCOOH$ и 10 *мл* воды и нагревают 20 мин., выход смеси **XIII** и **XVI** 4% (2 : 1). 0,2 *г* **XVII** нагревают 3 часа в 17 *мл* реактива Рамиреса (Ramirez F., Kirby A. F., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 433) получают ДНФГ 4-изопропилциклогександиона-1,2, выход 93% (неочищ.), т. пл. 191,5—192° (из хлф.) Е. В.

58200. Писцидовая кислота из *Narcissus poeticus*. **Окумура, Смиби, Стронг** (Piscidic acid from *Narcissusus poeticus*. Okumura F. Shigeo, Smeby R. R., Strong F. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5750—5751 (англ.)

Показано, что к-та $C_{12}H_{12}O_7$ (**I**), т. пл. 184—184,5° (разл.), $[\alpha]^{28}$ $D + 48,88°$ (*с* 2,6; вода), $R_f = 0,42$, выделенная из луковиц *Narcissus poeticus* (РЖХим, 1955, 29071) идентична с писцидовой к-той, полученной ранее из *Piscidia erythrina* (Bridge W., Coleman E., Robertson A., J. Chem. Soc., 1948, 257). Строение **I** установлено щел. расщеплением ($NaOH + KOH$, 255—265° в среде азота), при котором образуются *n*-оксибензойная и *n*-оксифенилуксусная к-ты и периодатным окислением (фосфатный буфер, pH 6,5, т-ра 4°)—выделены $HCOOH(COOH)_2$. Этим доказано, что **I** является *n*-оксибензилвинной к-той $OHC_6H_4CH_2C(OH)COOH)CH(OH)COOH$. Доказательство подтверждено синтезом (РЖХимБх, 1955, 15436). Установлено, что существуют две полиморфные формы диэтилового эфира **I** с т. пл. 115° и 127°. Г. Ч.

58201. Идентичность хибалактона и савинина. Масумура, Окумура (Identity of hibalactone and savinin. Masumura Mitsuo, Okumura F. Shigeo), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1906 (англ.)

Проба смешения, сравнение ИК-спектров и дигидропроизводных показали идентичность савинина, выделенного из игл *Juniperous sabina* и хибалактона (**I**), выделенного из молодых листьев или *Chamaecyparis obtusa* (*Cupressiacenae*). **I**, $C_{20}H_{16}O_6$, т. пл. 146—146,5°, $[\alpha]_D^{23}$ —87° (в хлф.), $\lambda_{макс}$ 333, 292, 237 *мμ* (в сп.); дибромид, т. пл. 181—182, $[\alpha]_D^{28,5}$—108° (в бзл.); тетрабромид, т. пл. 238—239°; динитропроизводное, т. пл. 247—248°, $[\alpha]_D^{28,5}$+157° (в пиридине); мононитропроизводное, т. пл. 164—165°, $[\alpha]_D^{29}$ +143° (в бзл.); лактонокислота, т. пл. 107°; дигидропроизводное, т. пл. 116—117°, $[\alpha]_D^{19}$ +106 (в ацетоне), изодигидропроизводное, т. пл. 63—64°, $[\alpha]_D^{19}$ —33° (в хлф.). Структура **I** предложена на основании получения пиперониловой к-ты, пиперонала и $(COOH)_2$ при окислении $KMnO_4$ или озонолизе, получения изогинокинина и (—)-гинокинина при гидрировании над скелетным Ni-катализатором или Na-амальгамой (Keimatsu S., Ishiguro T., J. Pharmac. Soc. Japan, 1936, 56, 103, 901), а также на основании исследования продуктов гидролиза, нитрования и бромирования. Спектр **I** показывает структуры α, β-ненасыщ. лактона. Н. Ш.

58202. Изучение смол *Xanthorrhoea*. **Часть II. Ксанторреин и оксипеонол. Берк, Хекстолл** (Studies on *Xanthorrhoea* resins. II. Xanthorrhoein and hydroxypaeonol. Birch A. J., Hextall Patricia), Austral J. Chem, 1955, **8**, № 2, 263—266 (англ.)

Исследованы выделенные ранее (Rennie, Cooke, Finlayson, J. Chem. Soc., 1920, 338; Finlay, там же, 1926, 2763) из смол ряда видов *Xanthorrhoea* оксипеонол (**I**) и ксанторреин (**II**). По т-рам плавления и свойствам **I** является 2-окси-4,6-диметоксиацетофеном. **II**, $C_{14}H_{14}O_2$, т. пл. 69—70° (из сп.), $[\alpha]^{16}$ $D + 57,1°$ (бзл.), содержит группы OCH_3 и CCH_3; комплекс с тринитробензолом, т. пл. 81°. **II** является, повидимому, метоксиметилнафтодигидрофураном; один О-атом связан с нафталиновым ядром, вероятно, в α-, другой в β-положении. Приведены кривые УФ-спектров **II** и шести диметилнафталинов (1,7; 1,6; 1,5;, 2,3; 2,6; 2,7); спектр **II** близок к спектру 1,6- и 1,7-изомеров. Часть I см. РЖХим, 1955, 18892. О. А.

58203. Исследование корня ревеня, произрастающего в Голландии. II. Состав корня. Беллаарт, Ван Ос (Onderzoek van in Nederland gekweekte rhabarberwortel. Bellaart A. C., Van Os F. H. L.), Pharmac. weekbl., 1953, **88**, № 27/28, 449—488 (голл.; рез. франц.)

Выделены и изучены в-ва, входящие в состав корня голландского ревеня: реумэмодин (2-метил-4,5,7-триоксиантрахинон), хризофанол (2-метил-4,5-диоксиантрахинон), *d*-катехин и глюкогаллин. Эти же в-ва входят в состав китайского ревеня. По фармакологич. действию голландский и китайский ревень равноценны. Главным фармакологически активным в-вом ревеня является неглюкозидное смолистое в-во неустановленной хим. природы. По сравнению с ним глюкозидные в-ва, выделенные из корня, так же как и выделенная в чистом виде натриевая соль моноглюкозида реина (реин входит в состав активного смолистого в-а) значительно менее активны. Г. Л.

58204. Гибберелловая кислота. Часть I. Кросс (Gibberellic acid. Part I. Cross Brian E.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4670—4676 (англ.)

Гибберелловая к-та $C_{19}H_{22}O_6$ (**I**) — метаболит *Cibberella fujikuroi* и стимулятор роста растений — не идентична с гиббереллином А (Jatazawa, Sumiki, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 503). **I**, повидимому, является тетрациклич. (один цикл — бензольный) диоксилактонокислотой $C_{17}H_{19}(OH)_2(COO—)COOH$, содержит 2 двойные связи; одна из HO-групп *трет*-спиртовая. При действии HCl (к-ты) **I** образует аллогибберовую к-ту (**II**), гибберовую к-ту (**III**), эпигибберовую к-ту (**IV**) и к-ту $C_{19}H_{24}O_7$ (**V**). **II**, **III** и **IV** имеют состав $C_{18}H_{20}O_3$; **III** и **IV** —эпимеры. **III** является тетрациклич. кетокислотой; CO-группа находится в 5-членном цикле. При окислении SeO_2 в спирте (130—135°, 4,25 часа, в запаянной трубке) **III** дает гибберлионовую к-ту $C_{18}H_{18}O_4$ (**VI**). Окислением H_2O_2 из **VI** получена трикарбоновая к-та $C_{18}H_{20}O_6 \cdot 0,5\ H_2O$ (**VII**), которая при дегидрировании с Se (335—345°, 2 часа) или с Pd/C (233—237°, 1,5 часа) дает гибберен $C_{15}H_{14}$ (см. следующий реф.). **I**, т. пл. 233—235° (вспучив., из этилацетата + петр. эф.), $[\alpha]^{19}$ $D + 86°$ (*с* 2,12); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 218—219° (из сп.); ацетат, т. пл. 233—234° (разл.; из этилацетата + петр. эф.), $[\alpha]^{17}$ $D + 152°$ (*с* 0,5), метиловый эфир (**VIII**), т. пл. 209—210° (из бзл.+ CH_3OH), $[\alpha]D + 75°$ (*с* 0,5); ацетат **VIII**, т. п. 180—181° (из бзл.+ петр. эф.), $[\alpha]^{18}$ $D + 150°$ (*с* 0,4). Суспензию 702 *мг* **I** в 10 *мл* разб. HCl (к-ты) (1 : 10) нагревают (55—65°, 2,25 часа), выход **II** 245 *мг*, т. пл. 200,5—203° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}$ D —80° (*с* 0,7); при нагревании с разб. HCl (к-той) (1 : 5, 1 час.) **II** переходит в **III**. Гидрированием **II** в CH_3OH с 10%-ным Pd/C получена дигидро-**II**, т. пл. 197—199,5°, не дает депрессии т-ры плавления в смеси с **II**. При кипячении **I** с HCl (к-той) (1 : 5, 1 час)

образуется **III**, диморфна, т. пл. 153—154° или 174—175° (из этилацетата + петр. эф.), $[\alpha]^{17,5}$ *D* —7° (*c* 2,0); ее метиловый эфир (**IX**), т. пл. 113—115° (из петр. эф.); оксим **III**, т. пл. 250—258° (из водн. CH_3OH); оксим **IX**, т. пл. 157—160° (из водн. сп.). Кроме **III** выделена **IV**, диморфна, т. пл. 227—230° или 252—255° (из CH_3OH), $[\alpha]^{15}$ *D* + 131° (*c* 0,8); оксим, т. пл. 214—215,5° (разл.; из водн. CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 95—96° (из водн. CH_3OH). При уменьшении кол-ва разб. HCl (к-ты) в 8—9 раз (по отношению к **I**), после кипячения (45 мин.), кроме **III** выделено немного **V**, т. пл. 266—269° (из этилацетата + петр. эф.). **VI**, т. пл. 189,5—191° (из бзл. + петр. эф.), из водн. CH_3OH кристаллиз. с 2 CH_3OH, т. пл. 93—96°. Окислением **IX** (с SeO_2 в CH_3OH, аналогично **VI**) получен метиловый эфир **VI**, т. пл. 193—195° (из бзл.+петр. эф.). При кипячении (30 мин.) 623 *мг* **VI** в 30 *мл* CH_3OH + + 30 *мл* 8%-ного р-ра NaOH с 18 *мл* 30%-ной H_2O_2 образуется **VII**, выход 594 *мг*, т. разл. 158° (из эф. эф.); триметиловый эфир **VII**, смола, т. кип. 90—100° (т-ра бани)/10^{-4} *мм*. Приведены данные УФ-спектров **II**, **III**, **IV**, **V**, **IX** и ИК-спектров **I**, ацетата **I**, **III**, **IV**, метилового эфира **IV**, **V**, **VIII**, ацетата **VIII**, **IX**. Все т-ры плавления исправлены; [α] определены в спирте. В. Н.

58205. Гиббереловая кислота. Часть II. Строение и синтез гибберена. Малхолленд, Уорд (Gibberellic acid. Part II. The structure and synthesis of gibberene. Mulholland T. P. C., Ward G.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4676—4681 (англ.)

Гибберен (**I**), образующийся при дегидрировании гибберовой к-ты (**II**), является 1,7-диметилфлуореном, при окислении $KMnO_4$ в ацетоне дает 1,7-диметилфлуоренон — гибберон (**III**), при окислении $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH — **III** и 1-метилфлуоренон-7-карбоновую к-ту (**IV**). Окислением **III** (протекает с трудом) получены **IV**, флуоренон-1,7-дикарбоновая к-та (**V**) и следы красной к-ты, вероятно, 7-метилфлуоренон-1-карбоновой к-ты, т. пл. 206—208° (из толуола). Строение **I**, **III** и **V** подтверждено синтезом. **II** + Se (1 : 1) нагревают в токе N_2 (360°, 2,5 часа), реакционную смесь перегоняют при 15 *мм*, из нейтр. части твердого отгона хроматографированием на Al_2O_3 из петр. эфира выделяют **I**, т. пл. 108—108,5° (из CH_3OH); нестойкий пикрат, т. пл. 85—86°; аддукт с 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ), т. пл. 98—98,5° (из сп.). **III**, т. пл. 76,5—77° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 269—270° (из бзл.); оксим, т. пл. 188,5—189,5° (из петр. эф.). **IV**, т. пл. 330—331° (разл.; из CH_3COOH), ее метиловый эфир (**VI**), т. пл. 173—175° (из CH_3OH). При декарбоксилировании **IV** с Cu-хромитом и хинолином (250—260°, 1 час) образуется 1-метилфлуоренон, т. пл. 97,5—98,5° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 195—196° (из сп.). **V**, т. пл. 350—354° (разл.; из CH_3COOH), диметиловый эфир, т. пл. 190—192° (из CH_3OH); диэтиловый эфир, т. пл. 118—118,5° (из сп.). Из 3,8 *мл* бензолсульфохлорида и 6,5 *г* гидразина флуорен-1-карбоновой к-ты в пиридине получен бензолсульфогидразид, выход 7,95 *г*, т. пл. 222—223° (из водн. сп.), который при действии Na_2CO_3 в этиленгликоле (160°) дает флуорен-1-альдегид (**VII**), т. пл. 90° (из сп.); ДНФ, т. пл. 184—186° (из нитробензола); оксим, т. пл. 138,5—139° (из петр. эф.). Гидрированием **VII** с Pd/C в CH_3COOH и хроматографированием из C_6H_6 на Al_2O_3 получен 1-метилфлуорен, т. пл. 84—86° (из CH_3OH); аддукт с ТНБ; т. пл. 96° (из сп.). Из 24,9 *г* 2-амино-5-метилбензойной к-ты и 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (140°) получен 2,6-диметил-4-оксо-3,1-бензоксазин (**VIII**), выход 21,95 *г*, т. пл. 125—126° (из $(CH_3CO)_2O$). При действии *о*-толил-Mg-бромида в C_6H_6 с последующим хроматографированием на Al_2O_3 из петр. эфира +1% CH_3OH **VIII** дает 2-ацетамидо-5,2′-диметилбензофенон (**IX**), т. пл. 88—89° (из петр. эф.), и немного 2-ацетамидо-5-метилбензойной к-ты. Гидролизом **IX** (70%-ная H_2SO_4, 100°, 3 часа) получен 2-амино-2′,-5-диметилбензофенон, который диазотированием с последующим нагреванием р-ра (80—100°, 1 час) и хроматографированием на Al_2O_3 (из петр. эф.+эф.) превращен в **III**. Восстановлением **III** посредством $N_2H_4 \cdot H_2O$ получен **I**. Приведены данные УФ-спектров **I**, **III**, **IV** и **VI** и ИК-спектров **III** и **VI**. В. Н.

58206. О природных дубильных веществах. Сообщение XIX. Строение и конфигурация корилагина. Шмидт, Шмидт, Герок (Die Konstitution und Konfiguration des Corilagins. XIX. Mitteilung über natürliche Gerbstoffe. Schmidt Otto Th., Schmidt Dietrich M., Herok Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1954, **587**, № 1, 67—74 (нем.)

Установлено строение корилагина (**I**) как 1-галлоил-3,6-(гексаоксидифеноил)-β-глюкопиранозы. Из эннеаметилкорилагина (**II**) получен гендекаметилкорилагин (**III**); при омылении из **III** образуются метиловый эфир триметилгалловой к-ты (**IV**) и октаметил-(гексаоксидифеноил)-глюкоза (**V**); при обработке HCl в CH_3OH **V** дала смесь α- и β-октаметил-(гексаоксидифеноил)-метилглюкозидов (**VI**). Щел. гидролиз **VI** привел к образованию смеси α- и β-2,4-диметилметилглюкозидов (**VII**), при кислом гидролизе которой и последующем действии фенилгидразина выделены 2,4-диметилглюкоза и фенилозазон 4-метилглюкозы. Из **I** получен его гендекаацетат (**VIII**); при действии на него BF_3 знак вращения изменился на обратный; очевидно, **I** является β-аномером. **II** кипятят в безводн. ацетоне с CH_3J и Ag_2O (6 час.), получают в-во с т. пл. 219—220°; при повторном кипячении его с CH_3J и Ag_2O (6 час.) образуется **III**, т. пл. 199° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}$ *D* —136±2° (*c* 0,8; ацетон), —145±2° (*c* 0,12; абс. сп.). К р-ру 1,15 *г* **V** в 12 *мл* $CHCl_3$ (—15°) прибавляют 4 моля 4,7 н. р-ра CH_3OH, через 15 час. (0°) подкисляют H_2SO_4, нагревают (10 мин.; 100°), осаждают соли спиртом, р-р упаривают в вакууме, удаляют **IV** эфиром, а минер. к-ту ионитом и после высушивания выход аморфной **V** 0,316 *г*, [α] *D* + 24,3°. Аналогично из 2,04 *г* **III** получено 2,08 *г* смеси **IV** и **V**; ее кипятят 5 час. с 120 *мл* 2%-ного р-ра HCl в CH_3OH, нейтрализуют KOH, отделяют соли, р-р **VI** нагревают с 75 *мл* 1 н. KOH (100°, 2 часа), выделяют 1,60 *г* смеси и 414 *мг* смеси α- и β-**VII** (выход 72%), из которого кристаллизуется чистый β-**VII**, выход 23%, т. пл. 122—124° (из эф.), $[\alpha]^{20}$ *D* —16,8° (*c* 2,1; ацетон.) Ацетилируют **I** смесью $(CH_3CO)_2O$ + пиридин (∼20°, 24 часа), выход **VIII** 86%, т. пл. 165° (из бзл.), $[\alpha]^{20}$ *D* —27,2±1° (*c* 1; хлф.); вторая модификация, т. пл. 211—212° (из этилацетата), при кристаллизации из C_6H_6 превращается в первую. В р-р 3,0 *г* **VIII** в 100 *мл* абс. $CHCl_3$ пропускают BF_3-газ до начала выпадения хлопьев, оставляют на (110—120 час., 20°), выделяют 1,45 *г* аморфного в-ва, дополнительно ацетилируют $(CH_3CO)_2O$+ + $HClO_4$ (∼20°, 12 час.), получают аморфный α-**VIII**, выход 1,0 *г*, $[\alpha]^{20}$ *D* + 63,5° (хлф.). Значения *Rf* при хроматографировании на бумаге (нисходящий ток, *н*-бутанол-CH_3COOH-вода; 10 : 2 : 4): глюкоза (**IX**). 0,19; 2-метил-**IX**, 0,36; 2,6-, 2,4- и 4,6- диметил-**IX**, 0,55; 2,4,6-триметил-**IX**, 0,71; **I**, 0,27; галловая к-та, 0,64; ее метиловый эфир, 0,79; **V**, 0,90. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1955, 52003. В. А.

58207. Строение гмелинола. III. Окончательное выяснение. Берч, Хьюз, Смит (The constitution of gmelinol. III. Final elucidation. Birch A. J., Hughes G. K., Smith Estelle), Austral. J. Chem., 1954, 7, № 1, 83—86 (англ.)

Гмелинол $C_{22}H_{26}O_7$ (**I**), выделенный из древесины *Gmelina leichhardtii* F. Muell. (Birch A. J., Lions F.,

J. Proc. Roy. Soc. N. S. W., 1937, **71**, 391; Harradence R. H., Lions F., там же, 1940, **74**, 117), а также *изо*-**I** при действии Na + C_2H_5OH в жидком NH_3 образуют тетрагидрогмелинол $RCH_2CH(CH_2OH)C(CH_2OH)(OH)CH_2R$ (**II**), т. пл. 132°, [α] *D* —3,2° (сп.). (Здесь и далее R = 3,4-диметоксифенил). В тех же условиях из эудесмина получен тетрагидроэудесмин, т. пл. 117—118°; [α] *D* + 31° (сп.); из гальгравина (РЖХим, 1955, 37432) дигидрогальгравин $C_{22}H_{30}O_5$, т. пл. 108° (из сп.), который циклизуется (3 дня) конц. HCl (к-той) + спирт в 1,2,3,4-тетрагидро-6,7-диметокси-2,3-диметил-4-вератрилнафталин, т. пл. 117—118°, [α] *D*—2° (сп.); из 3,4-диметоксибензилдецилового эфира (**III**) — 3,4-диметокситолуол. **III** получен кипячением (5 час.) *н*-децилбромида с Na-алкоголятом 3,4-диметоксибензилового спирта в толуоле, т. кип. 170—175°/0,25 *мм*, т. пл. 35°; при нитровании HNO_3 в холодной CH_3COOH дает 3,4-диметокси-6-нитробензилдециловый эфир, т. пл. 83° (из сп.-этилацетата). **II** при окислении $Pb(OCOCH_3)_4$ в CH_3COOH дает CH_2O и, повидимому, кетон. Г. С.

58208. Изотопные опыты расщепления мочевой кислоты. Сообщ. 3. 2,4-диокси-*симм*-триазины из мочевой кислоты и аллантоина. Бранденбергер, Бранденбергер (2,4-Dioxy-s-triazine aus Harnsäure und Allantoin. Isotopenversuche über den Harnsäure-Abbau, 3 Mitteilung. Brandenberger Hans von, Brandenberger Roberta H.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2207—2220 (нем.)

Исследовался механизм р-ции щел. окисления мочевой к-ты H_2O_2 и $KMnO_4$, используя меченую мочевую к-ту (**I**), содержащую C^{14} в положении 2,4,6,8 или N^{15} в положении 7. Продукты расщепления исследовались изотопным методом и спектроскопически в УФ- и ИК-свете. Установлено, что продукты окисления **I** — оксоновая к-та (**II**) и аллантоксаидин (**III**)— имеют 2,4-диокси-1,3,5-триазиновую структуру, а не имидазолидоновую, как считали ранее. *симм*-Триазиновое кольцо содержит 2,4,8 атомы С из **I** и 3 и 9 атомы N. Для третьего N используются 1 и 7 N, каждый на 50%. В COOH **II** включается 5 С **I**. Промежуточным продуктом окисления является аллантоин (**IV**). Окисление **IV** в **II** и **III** протекает через одно или несколько расщеплений, которые происходят у 5 С, а не у 4. Предположено, что ступенями окисления могут быть аллантоиновая, оксиаллантоиновая и дегидроаллантоиновая к-ты. Механизм окисления **I** H_2O_2 и $KMnO_4$. одинаков. Окисление $KMnO_4$ может быть проведено ступенчато (более удобная дозировка окислителя) с выделением **IV**. Окисление 5-C^{14}-**I** H_2O_2 до **II** проводили с 17 *мг* **I** и с улавливанием выделяющегося CO_2 по ранее описанному методу (Brandenberger H., Biochem. Biophys. Acta, 1954, 15, 108) в токе очищ. N_2. Сравнение радиоактивности выделяющегося CO_2 при применении различной конц-ии H_2O_2 (3% и 4%) и длительности р-ции показало, что при более жестком окислении выделяющийся CO_2 обладает большей радиоактивностью, что объясняют частичным декарбоксилированием **II**, в котором имеется C^{14} OOH. **II** выделяют в виде калиевой соли при добавлении к реакционной массе спирта. Окисления различных C^{14}-**I** $KMnO_4$ с выделением **IV** проводили по известному методу. Синтезы органич. препаратов, Из-во ин лит-ры, М. 1949, сб. 2, 23. Сообщение 2 см. РЖХимБх, 1956, 14321. Е. Ч.

58209. Природные дубильные вещества. Шмидт, Майер (Natürliche Gerbstoffe. Schmidt Otto Th., Mayer Walter), Angew. Chem., 1956, **68**, № 3, 103—115 (нем.)

Обзор. Библ. 90 назв. В. Ш.

58210 К. Сахара. Цуцуки (糖類.都築洋次郎.岩波書店，239 頁，270 圓，(岩波全書) Иванами сётен, 1954, 239 стр., 270 иен (япон.)

58211 Д. К исследованию дигидроабиетиновой кислоты. Тибо (Contribution à l'étude de l'acide déhydroabiétique. Thibault Claude. Thèse. Ing.-doct., Paris, 1954), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 161 (франц.)

58212 Д. Исследования стрептолидина, продукта расщепления стрептотрицина. Суили (Studies on streptolidine a degradation product of streptothricin. Sweeley Charles Crawford. Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1715—1716 (англ.)

58213 Д. N-арилсульфониламинокислоты — новый тип реактивов, служащих для расщепления аминокислот. Истес (N-arylsulfonyl amino acids: a new class of acid resolving agents. Eastes Frank Elisha. Doct. diss., Vanderbilt Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1722—1723 (англ.)

58214 Д. Реакция солей флавилия с этиловыми эфирами аминокислот. Саттон (Reaction of flavylium salts with ethyl esters of amino acids. Sutton Russell Paul. Doct. diss., State Univ. Iowa, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1732 (англ.)

58215 Д. Синтез пептидов аргинина. Пеккем (The synthesis of peptides of arginine. Peckham William Dierolf. Doct. Diss., Univ. Pittsburgh, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1713—1714 (англ.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 59349, 59354, 59372, 59889, 60074, 60121. Терпены 58491, 59326, 59330, 59560; 17418—17420Бх. Стероиды 59493, 59526, 59527; 17237Бх, 17255Бх, 17488Бх. Алкалоиды 58497, 59483, 59522, 60311; 16982Бх, 17407Бх, 17410Бх. Витамины 59482, 59524, 59525, 60267; 17039Бх, 17311Бх. Антибиотики 17306—17308Бх, 17311Бх. Аминокислоты и белки 57256, 57330, 58501, 59316, 59351, 59519, 59534, 60064, 60123; 17041—17043Бх, 17050Бх, 17062Бх, 17067Б. Др. природн. в-ва 58724, 59302, 59445, 59484, 60004, 60005, 60043, 60122; 17566Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

58216. Совещание по макромолекулярной химии в Милане и Турине. Медведев С. С., Вестн. АН СССР, 1955, № 2, 71—74

27 сентября — 2 октября 1954 г. Обсуждались вопросы: р-ции образования макромолекул, р-ции в макромолекулах, блочные и привитые полимеры, целлюлоза, методы определения мол. весов, распределение мол. весов, разветвленные полимеры, полимеры, образующие волокна, общие свойства полимеров, кристалличность и переходы, протеины и др. И. Ц.

58217. Химия низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ. II. Штаудингер (Niedermole-

kulare und makromolekulare Chemie (II). Staudinger Hermann), Naturwiss. Rundschau, 1956, 9, № 2, 43—49 (нем.)

Продолжение. Сообщение I. См. РЖХим, 1956, 50953. Ю. Л.

58218. **Отчет о заседании комиссии по изучению макромолекул Международного союза чистой и прикладной химии. Ставерман** (Verslag van de vergadering der commission on macromolecules I. U. P. A. C. Staverman A. J.), Plastica, 1955, 8, № 9, 480—481 (голл.)

58219. **Последние достижения в области блочных и прививочных сополимеров. Часть II. Методы получения. Валентайн** (Recent developments in copolymers block and graft copolymers. Part 2: Methods of preparation. Valentine L.), Fibres, 1955, **16**, № 2, 60—63 (англ.)

Обзор. Часть I см. РЖХим, 1955, 33360. П. Ч.

58220. **Кристаллические полимеры бутадиена и структура 1,2-полибутадиена. Натта, Коррадини** (Polimeri cristallini del butadiene e struttura del 1-2-polibutadiene. Natta Giulio, Corradini Paolo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1955, **19**, № 5, 229—237 (итал.)

Вкратце описаны результаты исследования кристаллич. 1,4-поли-*транс*-бутадиена (I). Рентгенографич. анализ выявляет диморфизм структуры: устойчивая при комнатной т-ре кристаллич. модификация I после повышения т-ры сверх 60° переходит в другую, полностью кристаллич. модификацию. Для образца I с мол. весом 100 000 установлено наличие точки плавления при 130°. Низкотемпературная модификация I характеризуется периодом идентичности 4,9 Å вдоль оси цепочки и гексагональной упаковкой с $a = 4{,}54$ Å. 2-я модификация сопряжена с переходом цепочки в спиральную конфигурацию. Подробно описано рентгено- и электронографич. исследование кристаллич. 1,2-полибутадиена (II), получаемого в виде белого порошка, легко поддающегося штамповке на холоду и полностью плавящегося при 154°. Анализ электронограмм от тонких пленок II (методом обратной решетки) приводит к следующим размерам элементарной ячейки: *a* 10,98, *b* 6,60, *c* 5,14 Å; в предположении, что в каждой ячейке содержится 4 мономерных звена, это дает значение плотности 0,963 несколько завышенное по сравнению с эксперим. (0,92). Определение структуры II показало, что боковые винильные группы правильным образом чередуются в левой и правой конфигурациях (так что цепочка схематически может быть изображена, как ...DL DL DL... Расчет интенсивностей различных рефлексов для двух пространственных структурных моделей (с плоской зигзагообразной главной цепочкой с небольшим отклонением от плоской формы) показал хорошее совпадение с наблюденными интенсивностями, но все же предпочтение отдается второй модели (не вполне плоской). Угол C — C — C главной цепи равен 113° в согласии с данными для ряда других винильных полимеров. С. Ф.

58221. **Структура инсулина. Робинсон** (Structure of insulin. Robinson Conmar), Nature, 1953, **172**, № 4382, 773—774 (англ.)

Возражение на статью (РЖХимБх, 1955, 15192). Э. Г.

58222. **Конфигурация с перекрещенными цепями и новый тип фазового превращения в твердых амидах кислот с длинной цепью. Сакураи** (The cross-chain configuration and a new type of phase transformation in solid long chain acid amides. Sakurai Tosio), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 12, 1040—1048 (англ.)

Методами рентгеноструктурного анализа выяснены условия получения монокристаллов трех форм амидов к-ты (I) с четным числом атомов углерода (C_{10} — C_{18}), их взаимное превращение и конфигурация цепи. Кристаллы А-формы, полученные для I с C_{10}, C_{14} и C_{16}, обладают моноклинной ячейкой, ф. гр. $P2_1/a$. Кристаллы В-формы получены для I с C_{16} и C_{18}, ячейка триклинная, ф. гр. P_1; С-форма получена для I с C_{18}, моноклинная ячейка, ф. гр. $P2_1/a$. Приведены параметры решеток. На основании зависимости между структурными факторами элементарной ячейки и субъячейки, выведенной Вандом (Acta crystallogr., 1951, 4, 465), автор приходит к заключению, что молекулы I в форме А имеют специфич. конфигурацию (найденную для К-мыл), при которой углеводородные цепи пересекают одна другую. Постоянные субъячейки характеризуются увеличением периода c_s в форме А до 2,70, вероятно, вследствие увеличения (из-за пространственных затруднений) валентного угла C—C—C (C вершина, C C основание) до 121°. Другие параметры практически одинаковы ($a_s = 9{,}85$—$9{,}93$, $b_s = 5{,}54$—$5{,}62$, $\alpha_s = 133$—$135°$; $\beta_s = 102$—$103°$; $\gamma_s = 90°$), что указывает на сходство в упаковке молекул в форме А. Проекция структуры субъячейки вдоль оси b_s вычислена с помощью синтеза Фурье. Повидимому, плоскость алифатич. цепи параллельна $(010)_s$ субъячейки. В форме В цепи расположены параллельно. Угол наклона τ для формы А составляет 41°, для формы В — 44°. Найдено необратимое фазовое превращение А→В для амида пальмитиновой к-ты при т-ре ~80° и обратимое превращение В → В' для амида стеариновой к-ты. О. И.

58223. **Статистическая теория растворов *r*-меров. Пригожин, Беллеманс** (Statistical theory of *r*-mers solutions. Prigogine J., Bellemans A.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 87, 147—151 (англ.)

Предложенная ранее (РЖХим, 1955, 3481 и 23340) статистич. теория р-ров *r*-меров применена к р-рам высокополимеров. Энтропия растворения S_e для р-ра полимера в низкомолекулярном р-рителе состоит из энтропии смешения S_e^{I} и энтропии свободного объема S_e^{II}. В то время, как S_e^{I}, вычисленная по ф-ле Хаггинса — Миллера — Гуггенгейма, не зависит от природы молекул, S_e^{II}, вычисленная с помощью предложенной авторами теории, увеличивается по абс. величине с уменьшением числа внешних степеней свободы, приходящихся на один элемент полимерной молекулы. Следовательно S_e^{II} связано с гибкостью полимерной молекулы. Авторы считают, что учет S_e^{I} может, по крайней мере, частично объяснить расхождения между эксперим. и теоретич. значениями энтропии растворения. О. П.

58224. **Влияние исключенного объема на рассеяние света свернутой линейной макромолекулой. Петерлин** (Excluded volume effect on light scattering of the coiled linear macromolecule. Peterlin Anton), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2464—2465 (англ.)

Рассматривается влияние объемных эффектов на рассеяние света р-рами полимеров. С учетом объемных эффектов средний квадрат расстояния между концами молекулы R^2 растет быстрее, чем пропорционально мол. весу: $R^2 = K^1 \cdot Z^{1+\varepsilon}$, где K^1 и ε — константы ($\varepsilon > 0$) и Z — число сегментов. Предполагается, что средний квадрат расстояния между любой парой сегментов j и k $\overline{R}^2_{jk} = R^2[(j-k)/Z]^{1+\varepsilon}$ и что функция распределения для R_{jk} остается гауссовой. Тогда при малых углах

рассеяния относительная интенсивность рассеянного света равна $P(s) = 1 - u/3\ \ [1 + 5\varepsilon/6 + \varepsilon^2/6] + \ldots$, где $u = k^2 s^2 R^2/6$. Следовательно, $R = R_0(1 + 5\varepsilon/6 + \varepsilon^2/6)$, где R_0— значение R, определенное из ур-ния $P(s) = 1 - u/3 + \ldots$, справедливо при $\varepsilon = 0$. Для полиметилметакрилата в ацетоне $\varepsilon = 0{,}25$, так что значения R, определенные по светорассеянию, должны быть увеличены на 10%. Исправленные значения R значительно лучше согласуются с данными, полученными из вязкости и седиментации. О. П.

58225. **Определение диаметра свернутой макромолекулы по вязкости, седиментации и диффузии. Петерлин** (Determination of the diameter of the coiled macromolecule from viscosity, sedimentation, and diffusion. Peterlin Anton), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 6, 587—601 (англ.)

Критически рассмотрены существующие гидродинамич. теории седиментации, диффузии и приведенной вязкости цепных макромолекул (Дебая — Бюхе, Кирквуда — Райземана, В. и Г. Куна и др.), позволяющие, в случае гауссова клубка, определить его диаметр R и гидродинамич. радиус a_h мономерного звена по зависимости константы седиментации s, коэфф. диффузии D и характеристич. вязкости $[\eta]$ от мол. веса M. Соответствующие ф-лы приводят, однако, к существенно неверным результатам, если форма молекулярных клубков отклоняется от гауссовой. Показано, что с помощью попарных комбинаций $[\eta]$ с S или D при известном M удается определить R и a_h совершенно независимо от реальной связи между R и M (осложненной обычно объемными эффектами). Применение метода иллюстрируется на системах полиметилметакрилат в ацетоне и полиакрилонитрил в диметилформамиде (используются литературные данные). Основной расчет произведен на основе теории Дебая — Бюхе. Показано существенное уменьшение экранирующего отношения σ этой теории с ростом M. С. Ф.

58226. **Релаксационные эффекты в растворах полимеров. Зимм** (Relaxation effects in polymer solutions. Zimm Bruno H.), Rec. Chem. Progr., 1956, **17**, № 1, 18—23 (англ.)

Рассмотрено влияние обусловленных броуновским движением частиц релаксационных эффектов на характеристич. вязкость для суспензии жестких палочек. В этом случае в ур-нии для $[\eta]$ член, обусловленный броуновским движением, в 3 раза превышает член, обусловленный обычными гидродинамич. эффектами. Представление полимерной цепи в виде системы шариков, соединенных пружинами и погруженных в жидкость, дает простой путь для учета влияния броуновского движения цепи на вязкость и двулучепреломление р-ра полимера. В ур-ния движения такой системы входят две координаты цепи — центра тяжести и величины расстояния между шариками; каждая координата характеризуется присущим ей временем релаксации. Ю. Л.

58227. **Термодинамическое исследование связи между стеклом, расплавом и раствором у полистиролов. Шульц, Гюннер, Герренс** (Thermodynamische Untersuchung der Beziehungen zwischen Glas, Schmelze und Lösung bei Polystyrolen. Schulz G. V., Günner K. V., Gerrens H.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 3/4, 192—211 (нем.)

Исследован вопрос о мере нестабильности стеклообразного состояния на примере полистирола (мол. вес 800—270 000 и т-ры стеклования T_c 20—98°). Сопоставление уд. объемов полимера в стекле и р-ре показало, что для индифферентного р-рителя парц. объемы V полимера в р-ре лежат на продолженной в область низких т-р кривой $V - T$ расплава. Из этих данных делается вывод о том, что состояние р-ра и расплава можно считать энергетически аналогичными. Отсюда большие положительные теплоты растворения полистирола обусловлены высокой энтальпией полимера в стеклообразном состоянии по сравнению с расплавом. По мере приближения к T_c, энтальпия стекла уменьшается, но не исчезает; часть теплоты растворения, выделяющейся при T_c, не связана с взаимодействием полимера с р-рителем и характеризует остаточную энтальпию стекла $H_{ост}$. Авторы дают следующее уравнение для теплоты растворения: $Q = -\int_T^{T_c} \Delta c_p dT - H_{ост} + H_{см}$, где Δc_p — разность теплоемкостей стекла и расплава и $H_{см}$ — энтальпия смешения. Из полученных данных и данных по теплоемкостям (РЖХим, 1956, 43386) определена величина $H_{см}$ для толуола, ацетона и циклогексана. В предположении, что теплоемкости стекла и расплава, их температурный коэфф. и $H_{см}$ не зависят от мол. веса, из приведенного ур-ния можно определить величину $H_{ост}$, которая, как показывает опыт, является линейной функцией T_c и зависит от мол. веса. Термодинамич. нестабильность стекла характеризуется разностью свободных энтальпий ΔG стекла и расплава при равных т-рах. Расчет, проведенный авторами, показал, что повышение энтальпии стекла по сравнению с расплавом сопровождается повышением энтропии, в результате чего свободная энергия стекла лишь незначительно превышает свободную энергию расплава. $\Delta G_{ст}$ при приближении к T_c быстро уменьшается, становясь при T_c равным нулю, несмотря на неравенство нулю ΔH и $T\Delta S$. Практич. стабильность стеклообразного состояния авторы объясняют значительной потерей молекулами подвижности при понижении т-ры ниже T_c. Из сходства кривых $c_p - T$ для перехода второго рода с опытными кривыми $\partial c_p/\partial T - T$ для исследованных объектов авторы делают вывод о вероятном наличии перехода 3-го рода (по классификации Эренфеста) при переходе стекла в расплав. Ю. Л.

58228. **Распределение по молекулярным весам некоторых политенов, определенное из влияния на них излучения высокой энергии. Баскетт** (The molecular weight distribution of some polythenes determined from the effects produced by high-energy radiation. Baskett A. Colin), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 379—399 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Дано описание нового метода определения функций распределения по мол. весам для политенов. В ряде работ было показано, что под воздействием излучений высокой энергии многие полимеры, включая политен, сшиваются, образуя гель-фракцию, кол-во которой x есть функция степени сшивания α и начального распределения мол. весов $W(m)$. Приведены результаты математич. обработки, позволяющие вычислить $W(m)$ из зависимости между x и α. Для ряда политенов получены кривые зависимости содержания гель-фракции от дозы облучения, которые исправлены с учетом эффекта разделения цепей. На основании этих кривых вычислены кривые распределения по мол. весам, причем отношения средневесового к среднечисленному мол. весу лежит в пределах 5—20. Показано, что кривые качественно подтверждают тип распределения, ожидаемый для механизма полимеризации, включающего передачу цепи через мертвый полимер. После крит. исследования предположения, на котором основан вывод функций распределения, кривые распределения сравнены качественно с кривыми, предсказываемыми на основании общего выражения, предложенного Бизли для такого механизма передачи. Показано,

что различия между двумя кривыми качественно предсказываются из модифицированной теории, предложенной упомянутым автором. Резюме автора

58229. Использование радиационной техники для определения молекулярно-весового распределения. Чарлсби (The use of radiation techniques in the determination of molecular weight distribution. Charlesby Arthur), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 400—407 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

Воздействие излучений высокой энергии на длинноцепные полимеры приводит либо к сшиванию, либо к деструкции. Изменения мол. веса при облучении и образование геля зависят от начального молекулярновесового распределения; эта зависимость может быть качественно вычислена. Изучение этих или других свойств полимеров как функции дозы излучения позволяет получить сведения о молекулярновесовом распределении достаточно простым способом.

Резюме автора

58230. О молекулярном весе и распределении молекулярных весов в нативных целлюлозах. Шульц, Маркс (Über Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen nativer Cellulosen. Schulz G. V., Marx M.), Makromolek. Chem., 1954, **14**, № 1, 52—95 (нем.; рез. англ.)

Исследованы величина мол. веса и его распределение для 15 нативных целлюлоз (Ц), включающих волокнистые Ц, древесные Ц и Ц из первичных стенок. Данные по распределению мол. веса нитрата Ц, полученные при применении вискозиметрич., ультрацентрифугального и фракционного методов, показали, что наибольшим мол. весом обладает Ц из льна, имеющая степень полимеризации (*P*) 8000 и максимум при *P* 9000, хлопковая Ц имеет максим. *P* 7800 и резкий максимум при *P* 7000, 90% этой Ц имеют *P* 5000—7000. Ц из китайской крапивы содержит 87% с *P* 4700—8300 и имеет два резких максимума при *P* 6500 и 8300, принадлежащих, повидимому, двум разным компонентам. Из древесных Ц наибольшими показателями обладает Ц, осторожно приготовленная из сосновой древесины: имеется резкий максимум при *P* 6400; 68,3%Ц обладают *P* 2350—6550. Бактериальная Ц содержит 72,8% фракций с *P* 2050—3500, Ц из корней кукурузы 50% с *P* 2350—4400. Авторы считают, что Ц в растениях образуется следующим путем: короткие цепи с *P* 500, синтезированные посредством ферментов протоплазмы, соединяются в макромолекулы с образованием морфологич. структуры клетки, причем в случае древесной Ц дополнительно идет процесс «склеивания» цепей в сверхмолекулярные структуры. Б. З.

58231. Определение полидисперсности полимеров путем анализа кривых седиментации. От, Дере (Renseignements donnés par les diagrammes de sédimentation sur la polydispersité des polyméres. Nitrocellulose dans l'acétone. Oth Jean, Desreux Victor), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 447—456 (франц.; рез. нем., англ., итал.)

Из седиментационных диаграмм установлено распределение по мол. весам для нефракционированного образца нитроцеллюлозы. Путем сравнения полученных таким образом кривых распределения с кривыми, полученными методом турбодиметрич. титрования, показано, что метод, примененный авторами и являющийся видоизменением метода Болдуина — Виллиамса, дает правильную картину полидисперсности. Метод Гралена может быть также полезен для получения относительной картины полидисперсности.

Резюме авторов

58232. Изучение полидисперсности в растворе полимеров методом броуновской диффузии и светорассеяния. Садрон, Бенуа, Дон (Etude de la polydispersité d'une solution macromoléculaire par la diffusion brownienne et la diffusion de la lumière. Sadron Charles, Benoit Henry, Daune Michel), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 470—483 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Авторы рассматривают общие вопросы, связанные с изучением массы и формы макромолекул в р-ре, методами светорассеяния и диффузии. Показано, что для полидисперсного полимера в р-ре в принципе можно получить из эксперим. данных функцию распределения $g(D)$ констант поступательной диффузии. Эксперим. определения, однако, являются невозможными из-за неточности измерений, и изучение диффузии по методу Scheibling'a дает два средних значения D: $D^{1/2} = 1/\int_0^D g(D)D^{-1/2}dD$ и $D_2 = [\int_0^\infty g(D)D^{-1/2}dD]/[\int_0^\infty g(D)D^{-3/2}dD$. Исследован случай, где $g(D)$ дается распределением Пуассона. Далее авторами обсуждаются последние теоретич. работы в области светорассеяния полидисперсными р-рами и даются заключения относительно их применения в случае гауссовых цепей.

Резюме авторов

58233. Применение электронной микроскопии для определения молекулярного веса и полидисперсности полиметилметакрилата.Назини, Остаколи, Саини, Мальдифасси, Троссарели (L'impiego della microscopia elettronica per la valutazione del peso molecolare e della polidispersità des polimetacrilato di metile. Nasini Antonio G., Ostacoli Giorgio, Saini Guido, Maldifassi Gianfranco, Trossarelli Luigi), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 432—446 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Проведена оценка мол. весов ряда полиметилметакрилатов методом электронной микроскопии. Результаты сравнены с результатами определений из вязкости и светорассеяния; при этом наблюдается удовлетворительное совпадение. Указывается, что электрономикроскопические снимки могут дать приблизительную характеристику молекулярно-весового распределения фракций. Резюме авторов

58234. Изучение полидисперсности поливинилхлорида. Нефелометрия и фракционирование. Валле (L'etude de la polydispersité du chlorure de polyvinyle: nephélométrie et fractionnement. Vallet Georges), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 500—502 (франц.; рез. итал., нем., англ.)

Автор считает нефелометрию одним из наиболее удобных методов быстрого изучения процесса осаждения полимеров и получения данных относительно функции распределения по мол. весам. Примененная автором аппаратура состояла из двух водяных термостатов, в которые были помещены две стеклянные квадратные ячейки, освещаемые пучком монохроматич. света. Измерения интенсивности пропущенного горизонтального пучка для вычисления оптич. плотностей и измерения рассеянного света производились при помощи 4 фотоэлементов. Осадитель добавлялся в р-р с помощью механич. насоса со скоростью ~1 *мл* в час. При выполнении необходимых условий (т-ра, конц-ия, выбор системы р-ритель — осадитель, скорость перемешивания и скорость добавления осадителя) получаемые кривые пропускания и мутности могли быть интерпретированы в терминах функции распределения по мол. весам. Соответствующие условия были подобраны для поливинилхлорида. Метод может быть применен для выбора наиболее подходящих систем р-ритель — осадитель при фракционировании поливинилхлорида.

Резюме авторов

58235. Вопросы механизма фракционирования целлюлозы осаждением. Сихтола, Эймелеус (Aspects of the mechanism of the fractionation of cellulose by precipitation. (Summary). Sihtola

H a n n e s, A e j m e l a e u s K a j), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 373—376 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

С целью исследования влияния на фракционирование методов и условий фракционирования исследованы образцы нитрата целлюлозы. Образцы фракционировались или добавлением осадителя при различных постоянных т-рах, или понижением т-ры р-ра, содержащего осадитель (р-ритель — ацетон, осадитель — гептан). Степень полимеризации определялась вискозиметрически, степень замещения — по содержанию азота. Далее фракции были денитрованы и гидролизованы и их состав по углеводам определялся методом бумажной хроматографии. Результаты показывают, что применение различных методов фракционирования приводит к тому, что последовательность осаждения определяется различными факторами. Это сказывается главным образом в распределении во фракциях азота и углеводных компонентов. При рассмотрении результатов надо иметь в виду, что осаждение полимерных молекул зависит от взаимной связи сил, определяющих образование и распад агрегатов. Величина агрегирующих сил зависит от взаимного притяжения полимерных молекул и от степени полимеризации. При фракционировании негомог. полимеров типа производных целлюлозы надо учитывать также неравномерное распределение заместителей между различными цепями и наличие посторонних полимеров в в-ве, особенно маннана и ксилана. Величина сил, разрушающих агрегаты, зависит от т-ры, определяющей среднюю кинетич. энергию молекул р-рителя. Результаты исследования могут быть интерпретированы следующим образом. При добавлении осадителя степень сольватации молекул полимера уменьшается непрерывно или по ступеням; влияние степени сольватации на силы притяжения между молекулами полимера определяет последовательность осаждения. При понижении т-ры степень сольватации остается почти постоянной за весь цикл фракционирования. Величина сил отталкивания уменьшается при понижении т-ры и в этом случае последовательность осаждения определяется степенью полимеризации.

Резюме авторов

58236. Некоторые оптические методы исследования структуры макромолекул в растворе. Ц в е т к о в В. Н. (Některé optické metody pro výzkum struktury makromolekul v roztocích. C v e t k o v V. N.), Chem. listy, 1955, 49, № 10, 1419—1432 (чеш.); (Some optical methods of investigation of the structure of macromolecules in solution. T s v e t k o v V i c t o r N.), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 413—431 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Обзор работ автора. Ю. Липатов

58237. Рассеяние света. V. Экстраполяционные методы при изучении рассеяния света. С е д л а ч е к (Rozptyl světla. V. Extrapolační metody rozptylu světla. S e d l á č e k B l a h o s l a v), Chem. listy, 1955, 49, № 6, 821—825 (чеш.)

Предложено два экстраполяционных метода определения размеров макромолекул, основанные на применении основных ф-л теории рассеяния света. Первый из методов («рефракционный») является видоизменением дебаевского метода вариации длины волны и применим при исследовании р-ров жестких невзаимодействующих частиц, для которых мутность τ растет пропорционально конц-ии c. Из зависимости $N = n^2k^2$ от λ^{-2} (λ — длина волны, n — показатель преломления р-ра, k — уд. инкремент n при данной λ) находится $[N]_\infty = \lim\limits_{\lambda\to\infty} N$ и $[k_N]_\infty = (\partial N/\partial\lambda)_{\lambda=\infty}$. С другой стороны, оперируя основными ф-лами теории, легко показать, что $[k_N]_\infty/[N]_\infty = AL^2$, где L — линейные (средние) размеры частиц, а A — константа, зависящая от формы частиц. Второй метод («уменьшения интенсивности») особенно удобен в тех случаях, когда k не может быть измерен с достаточной точностью и основан на исключении оптич. константы K (в которую входит k) из ур-ния Зимма $\lim\limits_{c\to 0,\ \theta\to 0} Kc/\overline{R}_\theta = M^{-1}$ (M — мол. вес, R_θ — приведенная интенсивность рассеяния под углом θ к направлению падающего пучка). Обозначая $[\partial\overline{R}_\theta^{-1}/\partial\sin^2(\theta/2)]$ через $[k_R]$, можно легко показать, что $(1/2)[k_R]_0\cdot[\overline{R}_\theta]_0\lambda^2 = AL^2$. Таким образом, здесь для получения данных о L достаточно проэкстраполировать к $c = 0$ величины $[k_R]$ и $\overline{R}_\theta$ при неизменной λ. Сообщение IV, РЖХим, 1955, 33992.

С. Ф.

58238. Абсолютное калибрование при измерениях светорассеяния. К а н т о в (Zur Frage der Absoluteichung von Streulichtmessungen. C a n t o w H a n s - J o a c h i m), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 504—509 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Абсолютная точность измерения светорассеяния и, следовательно, точность определений мол. веса, определяемого по светорассеянию, зависит от точности применяемого стандарта. Стандартные значения абс. рассеяния (релеевское отношение) даются многими авторами, особенно для сероуглерода и C_6H_6. Однако сравнение таких величин показывает наличие отклонений их значений в пределах $\pm 20\%$. Абс. измерения величины светорассеяния представляют большие трудности, связанные с влиянием геометрии оптич. системы и необходимостью сравнения интенсивностей первичного пучка и рассеянного света, которые отличаются по порядку величины. Измерения абс. интенсивностей рассеяния непосредственным определением экстинкции высокополимера в р-ре также не могут быть сделаны с надлежащей точностью. Поэтому автор применил другой метод калибровки, более точный, чем оптич. метод. Приготавливался р-р с частицами, мол. вес. которых и инкремент показателя преломления точно известны; размер частиц мал в сравнении с длиной волны. Рассеяние света такими частицами подчиняется закону Релея. Мол. вес этих частиц может быть определен методами ультрацентрифугирования и диффузии. Среднее значение мол. веса, определенного этими методами, согласуется с полученным из светорассеяния в релеевской области. Автор исследовал р-ры в ацетоне фракционированного полиметилметакрилата с мол. в. 25000—150000. Измерения угловой зависимости светорассеяния и зависимости его от длины волны показали, что все образцы рассеивают свет в соответствии с законом Релея. Проводя калибровку светорассеяния в релеевской области подобным образом, можно было применять в качестве стандарта произвольное в-во, напр. чистый р-ритель, и относить к нему дальнейшие измерения. Таким образом, абс. измерения интенсивностей светорассеяния могут быть проведены с точностью $\pm 3\%$. При использовании р-рителей с различными показателями преломления необходимо применять поправочный фактор, зависящий от показателя преломления и геометрии оптич. системы. Такие поправки, вычисленные теоретически многими авторами, были определены автором экспериментально. Для этой цели было измерено светорассеяние от р-ров полиметилметакрилата и полистирола в различных р-рителях. Поправочный фактор определялся из кажущихся изменений мол. веса, вызываемых различиями показателей преломления р-рителей. Полученные результаты использованы для получения релеевского отношения для C_6H_6 и поправок на показатель преломления для различных р-рителей.

Резюме автора

58239. Влияние растворителя на оптическую анизотропию цепных молекул. Чопич (Influence of solvents on the optical anisotropy of long chain molecules. Čopič Milan), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 942—946 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

Оптическая анизотропия полимерных молекул в р-ре определяется анизотропией сегментов и анизотропией формы. Если средние показатели преломления р-рителя и полимера равны, оптич. анизотропия цепи дается ур-ниями Куна и Грюна. Если такое равенство не имеет места, то индуцированные диполи, обусловленные избыточной поляризуемостью сегментов, изменяют электрич. поле внутри цепи. Вычислен вклад индуцированных диполей всех других сегментов в электрич. поле, действующее на какой-то определенный сегмент. В этом случае внутреннее электрич. поле является анизотропным, так как распределение сегментов не является сферич. из-за наличия преимущественного направления вектора расстояния между концами цепи. Анизотропия поляризуемости цепи вдоль и перпендикулярно направлению вектора расстояния между концами цепи дается как сумма двух членов: $\gamma_1 - \gamma_2 = \theta_f \cdot h/R + \theta_i (h/R)^2$, где θ_f — анизотропия формы, и 2) $\theta_f = 81\,(M/4\pi\rho N_i)^2 (1/R))^3 [n_0\ (n^2 - n_0^2)/(n^2 + 2n_0^2)]^2$, θ_i есть внутренняя анизотропия по ур-нию Куна и Грюна, $\theta_i = (3/5)(\alpha_1 - \alpha_2)$. Здесь h — расстояние между концами цепи, R — среднеквадратичное расстояние, M — мол. вес, ρ — плотность полимера, n — показатель преломления, $\alpha_1 - \alpha_2$ — анизотропия поляризуемости сегмента, n_0 — показатель преломления р-рителя. Анизотропия формы цепи, вызываемая анизотропией электрич. поля внутри цепи, зависит от квадрата разности между показателями преломления полимера и р-рителя, что находится в хорошем соответствии с данными Цветкова. Двойное лучепреломление при течении, вычисленное на основании развитых положений, хорошо согласуется с существующими опытными данными. С полученными данными согласуется модель эквивалентного эллипсоида, так как она дает ту же зависимость оптич. анизотропии от показателя преломления р-рителя и объема растворенного в-ва, однако результаты автора выражены более простым образом с использованием обычных параметров, описывающих цепные молекулы. Резюме автора

58240. Изменения двулучепреломления в потоке с напряжением. Лодж (Variation of flow birefringence with stress. Lodge A. S.), Nature, 1955, **176**, № 4487, 838—839 (англ.)

Доказывается наличие прямой корреляции между изменениями напряжения и двулучепреломления в потоке в р-рах полимеров в зависимости от градиента скорости G или конц-ии c. В простейшем случае, когда тензор напряжений равен сумме произведения тензора показателя преломления на постоянную величину и некоторого изотропного тензора, эллипсоиды напряжений и показателя преломления коаксиальны (т. е. одинаково ориентированы), а разность главных осей Δn эллипсоида показателя преломления при любых изменениях пропорциональна такой же разности Δp эллипсоида напряжений. Показано, что $\Delta n / \Delta p = \Delta n \sin 2\,/2\tau$, где χ — угол экстинкции и τ — тангенциальное напряжение. Отношение $\Delta n \sin 2\,/2\tau$ не должно зависеть от c и G, что подтверждено расчетами автора с использованием литературных данных; отношение не зависит также и от полидисперсности. Таким образом подтверждается исходная гипотеза о коаксиальности эллипсоидов. Этот результат согласуется с теорией автора, согласно которой возникновение двулучепреломления и напряжений в текущем разб. полимерном р-ре приписывается деформации молекулярной сетки (с ограниченным временем жизни контактов). Показано, что тот же результат можно получить и на основе чисто гидродинамич. рассмотрения (Kuhn W., Kuhn H., Helv. chim. acta, 1945, 28, 1533; 1946, 29, 71). С. Ф.

58241. Агрегация и водородная связь в растворах поливинилового спирта. Стейси, Александер (Aggregation and hydrogen-bonding in solutions of plyvinyl alcohol. Stacey Kenneth Arthur, Alexander Peter), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 889—896 (англ.; рез. нем., франц., итал.)

Молекулярный вес поливинилового спирта, определенный по светорассеянию в р-ре, в несколько раз отличается от вычисленного из вязкости. Это различие исчезает после нагревания р-ра до 100° в течение 1 мин. и последующего быстрого охлаждения. Очевидно, что наблюдаемый эффект связан с агрегацией. Исследованы р-ры методами вязкости, светорассеяния и ультрацентрифугирования тотчас после приготовления и после стояния в течение 5 дней в холодильнике. При этом не наблюдалось заметных изменений вязкости, но данные светорассеяния показывали образование сильно полидисперсной смеси высокого мол. веса. Константа седиментации изменяется также весьма незначительно, и хотя не имело места появление нового компонента, площадь под максимумом седиментационной кривой становилась меньше для агрегированного материала. Данные светорассеяния показывают, что образующиеся агрегаты очень легко разрушаются при добавлении мочевины (3,5 *M*); это указывает на образование в агрегатах относительно слабой водородной связи, которая разрушается также при нагревании р-ра до 100°. Явления агрегации наблюдались также и в других полимерных системах и, возможно, распространены в полярных полимерах, способных к образованию водородной связи. Агрегация такого типа устанавливается методами ультрацентрифугирования или вязкости с трудом, но легко обнаруживается по светорассеянию. Резюме авторов

58242. К вопросу о характеристической вязкости в растворах, содержащих различные макромолекулы. Лангхаммер, Рихтер (Zur Frage der «Grenzviskositätszahl in Lösungen, die verschiedenartige Makromolekeln enthalten. Langhammer G., Richter Marlies), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 125—126 (нем.)

Удельная вязкость р-ра, содержащего два полимера, в предположении, что вязкости аддитивны при малых конц-иях и что отклонения от аддитивности при высоких конц-иях обусловлены взаимодействиями между молекулами, дается выражением: $(\eta_{уд})_{см} = [\eta]_1 c_1 + [\eta_2] c_2 + B_1 c_1^2 + B_2 c_2^2 + 2B_{12} c_1 c_2$, где $[\eta]_1$ и $[\eta]_2$ — характеристич. вязкости полимеров, c_1 и c_2 — их конц-ии, B_{12} — параметр взаимодействия. Из этого ур-ния следует, что $[\eta]$ смеси является линейной функцией состава смеси. Это предположение проверялось на р-ре смеси поливинилпирролидона и поливинилового спирта примерно равных мол. весов (28 000). Показано заметное отклонение $[\eta]$ от линейности, причем разность между вычисленным и найденным значением $[\eta]$ проходит через максимум примерно при соотношении компонентов 1 : 1. Отклонения от линейности сопоставлены с изменениями уд. объемов, наблюдающимися в бинарных смесях. Ю. Л.

58243. Вязкость разбавленных растворов метилцеллюлозы при низких скоростях сдвига. Эйзенберг (Note on the viscosity behavior of dilute solutions of methylcellulose, at low rates of shear. Eisenberg Hemyk), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 367—372 (англ.; рез. франц., итал., нем.)

Исследована вязкость разб. р-ров метилцеллюлозы при низких скоростях сдвига с помощью вискозиметра типа Куэтта. Показано, что при скоростях сдвига порядка 5 сек.$^{-1}$ кажущаяся вязкость р-ров значительно возрастает с уменьшением скорости сдвига. При больших скоростях значение вязкости почти постоянно в широком интервале скоростей сдвига. Результаты обсуждены на основе значений мол. весов полимера и гидродинамич. параметров р-ров. Резюме автора

58244. **Эталонирование характеристической вязкости для определений молекулярных весов. Мейерхофф** (Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund von Eichmessungen. Meyerhoff Günther), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 510—522 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Для определения мол. весов по характеристич. вязкости последняя должна быть сопоставлена с результатами измерений методами, дающими абс. значение мол. веса. Описаны соответствующие методы и обсуждены их преимущества и недостатки. Даны соотношения между мол. весом M и характеристич. вязкостью Z_η для полистирола, полиметакрилата и нитроцеллюлозы. Результаты эксперимента не соответствуют известным теориям вязкости, согласно которым Z_η пропорционально M для низких и $\sqrt{M}$ для больших мол. весов. Эта пропорциональность означает, что величина α в ур-нии $Z_\eta = KM^\alpha$ уменьшается от 1 до 0,5 с возрастанием степени полимеризации. Опыт показывает, что для степени полимеризации 2, 3 и 4 Z_η совпадает с теоретич. значением Эйнштейна $Z_\eta = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *см³г*. В области небольших мол. весов $\alpha < 0{,}5$ и возрастает с ростом мол. веса, достигая окончательно для больших мол. весов значений 0,6—1,0 для различных полимеров и р-рителей. Такое поведение согласуется с линейной зависимостью $M = f(Z_\eta)$ в логарифмич. шкале и с зависимостью, предложенной Шульцем: $Z_\eta = 1{,}62 \cdot 10^{23} h_{st}^3 / M$ (h_{st} — диаметр молекулы, определенный из светорассеяния). Автор считает, что в настоящее время нет теории, объясняющей связь между M и Z_η в указанной области, где α возрастает в противоречии с существующими теориями. Резюме автора

58245. **Исследование взаимодействия между растворителями и макромолекулами на основании измерений вязкости. Фукс** (Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Lösungsmitteln und Makromolekülen auf Grund von Viskositätsmessungen. Fuchs O.), Makromolek. Chem., 1956, 18-19, 166—177 (нем.; рез. англ.)

Для изучения взаимодействия между полимером и р-рителем (I) проведены измерения относительной вязкости р-ров к конц-ии 1 *г* на 100 *мл* р-ра в присутствии возрастающих кол-в нерастворителя (II). Исследованы полистирол, поливинилацетат, полиметакрилат и полиакрилонитрил в различных I; в качестве II были применены нонан и вода. Показано, что, как правило, уд. вязкость $\eta_{уд}$ уменьшается с увеличением кол-ва II; в ряде случаев, однако, $\eta_{уд}$ с возрастанием содержания II возрастает, проходя через максимум. Полученные результаты объясняются на основе следующих представлений о влиянии II на вязкость. 1. Прибавление II при постоянной конц-ии полимера снижает число молекул I, способных сольватировать полимер в расчете на 1 макромолекулу; это приводит к сворачиванию цепи полимера и уменьшению $\eta_{уд}$. 2. II способствует разрушению ассоциатов молекул II, неспособных к сольватации, что вызывает рост $\eta_{уд}$. 3. Комбинация двух эффектов может приводить с ростом кол-ва II сначала к возрастанию, а затем к падению $\eta_{уд}$. При рассмотрении сольватационных эффектов необходимо учитывать влияние стерич. факторов. Ю. Л.

58246. **Взаимодействия в полимерных растворах, изучаемые по установлению равновесия по обе стороны мембраны. Юди, Ферри** (Interactions in polymer solutions observed by equilibrations across membranes. Udy Doyle C., Ferry John D.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 1, 123 (англ.)

Характер взаимодействия полимера в р-ре с рядом реагентов исследовался путем изучения распределения добавленного в р-р реагента между р-ром, помещенным в трубку из целлофана, и р-рителем, окружающим ее. Исследованы поливинилацетат, сополимер стирола с малеиновым ангидридом (I) в диоксане и сополимер стирола с малеиновой к-той (II) в воде при pH = 8,8; конц-ии р-ров ~5%. Посторонними реагентами для поливинилацетата являлся диметилфталат и циклогексанон, для I — 2-амино-5-азотолуол и фенилмочевина и для II — анилин; конц-ии реагентов в р-ре 0,01—0,1%. Влияние полимера на распределение реагента дается величиной $(\ln w_3/w_3')/w_2$ (w_2 — конц-ия полимера, w_3 и w_3'—конц-ии реагента внутри и снаружи мембраны). $(\ln w_3/w_3)/w_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ для всех систем. Добавление к р-ру II в 0,1 *M* NaCl при pH = 4,76 метилового зеленого приводило к значениям $(\ln w_3/w_3')/w_2$ от 0,39 до 0,18 в зависимости от w_2. Сильное взаимодействие красителя с полимером обусловлено его большими размерами и наличием двух положительных зарядов, а также специфич. конфигурацией, необходимой для сильного взаимодействия. Ю. Л.

58247. **Влияние солей на взаимодействие полиэлектролитов. Батлер, Конуэй** (The effect of salts on polyelectrolyte interactions. Butler J. A. V., Conway B. E.), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 920—922 (англ.; рез. франц., итал., нем.)

Обсуждаются результаты исследований авторов по влиянию солей на взаимодействие полиэлектролитов, особенно в области очень малых конц-ий. Считается, что эффект взаимодействия является преобладающим вплоть до конц-ий порядка 10^{-5} *г/мл*. Взаимодействие полиэлектролитов рассматривается на основании ур-ния Онзагера, развитого им для системы цилиндрич. частиц с малым двойным слоем. Резюме авторов

58248. **Образование мицелл в растворах алкидных смол. Шоу, Джонсон** (Micelle formation in alkyd resin solvent systems. Shaw C. M., Johnson J. F.), Offic. Digest, 1953, № 339, 216—225 (англ.)

58249. **Аномальное понижение температуры замерзания, обусловленное сетчатой структурой геля. Кун, Майер** (Durch Netzstruktur bedingte anomale Gafrierpunktserniedrigung von Gelen. Kuhn Werner, Majer Heinz), Ricerca scient., 1955, 25, Suppl., 862—870 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Исследовано криоскопич. поведение сильно набухших гелей. Исследованы гели: 1) содержащие воду как р-ритель и сетчатую структуру, образованную равными кол-вами поливинилового спирта и полиакриловой к-ты, как гелеобразующий компонент; 2) содержащие бензол как р-ритель и вулканизованный каучук. Понижение т-ры замерзания тем больше, чем меньше размер пор в 3-мерной сетке, образованной гелем. Причиной такого понижения является затруднение образования макроскопич. кристалла внутри геля за счет волокон сетки. Депрессия точки замерзания геля, образованного поливиниловым спиртом и полиакриловой к-той, содержащего 25% сухого в-ва, составляет 2°. Эта величина имеет порядок величины депрессии в мышцах, что указывает на наличие сетчатой струк-

туры сравнимых размеров и на сходство этих двух систем в отношении величины максим. сил контракции. Резюме авторов

58250. **Затвердевание водных растворов полиметакриловой кислоты под влиянием сдвига. Зильберберг, Элиассаф, Качальский** (Shear hardening of aqueous polymethacrylic acid solutions. Silberberg, Eliassaf J., Katchalsky A.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 950—952 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Полиметакриловая к-та в водн. р-рах образует при достаточно высоких конц-иях гели, жесткость которых возрастает с ростом конц-ии. Р-ры поликислоты при конц-иях ниже точки геля могут быть превращены в гель путем нагревания или добавления определенных реагентов (этанола, мочевины или нейтр. соли). В таких р-рах обнаружено новое явление. При интенсивном размешивании жидкость превращается в гель, причем состояние геля остается устойчивым все время действия сдвига. При прекращении действия сдвига восстанавливается жидкое состояние, хотя для этого требуется определенное время. Эффекты приписаны внутри- и межмолекулярным водородным связям между недиссоциированными карбоксильными группами полимера. Резюме авторов

58251. **Изучение поливинилхлорида. VII. Растворимость поливинилхлорида в различных гетероциклических растворителях. Имото, Оцу** (Studies on polyvinylchloride. VII. On the solution properties of polyvinylchloride in various heterocyclic solvents. Imoto Minoru, Otsu Takayuki), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 1, 129—133 (англ.)

Проведены измерения осмотич. давления р-ров промышленного эмульсионного поливинилхлорида в тетрагидрофуране (**I**), α-метилтетрагидрофуране (**II**), тетрагидропиране (**III**), пиридине (**IV**), α-пиколине (**V**), циклогексаноне (**VI**) при 25° с целью определения константы μ ур-ния Флори — Хаггинса $\pi/c = RT/M_2 + RT/1000\ V_1 d_2^2\ (^1/_2 - \mu)c$, характеризующей взаимодействие молекул полимера и р-рителя (π — осмотич. давление, V_1— мол. объем р-рителя, M_2, d_2 и c — соответственно мол. вес, плотность и конц-ия полимера). Значения μ в **I** 0,135; **II** 0,653; **III** 0,490; **IV** 0,359; **V** 0,449; **VI** 0,338; диоксане 0,493 (Doty P., Mishuck E., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1631) позволяют оценить растворяющую способность р-рителей, которая уменьшается в ряду **I** > **VI** > **IV** > диоксан. При введении группы CH_3 в α-положение по отношению к гетероатому значения μ возрастают и р-рители становятся худшими, а в диметилдиоксане при 25° поливинилхлорид вообще не растворяется. Предполагается, что при этом создаются стерич. препятствия для сольватации. Часть VI см. J. Inst. Polytechn. Oska City Univ., 1952, **C3**, 101. Т. Г.

58252. **К поглощению ультразвуков растворами макромолекул. Серф, Лавиль** (Sur l'absorption des ultra-sons par les solutions de macromolécules. Cerf Roger, Laville Gaston), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 3, 292—294 (франц.)

Описано применение интерферометра Пирса (Pierce C. W., Proc. Amer. Acad. Boston, 1925, **60**, 271) для исследования поглощения ультразвуков р-рами цепных макромолекул. Метод измерения основан на существовании зависимости омич. сопротивления R кварцевого резонатора от характера среды, в которую он помещен. Предложена новая электрич. схема, позволяющая простым путем точно определять R, особенно в области высоких частот (1,15 *Мгц*). Проведены измерения для образца полистирола с мол. весом $\sim 2 \cdot 10^6$ в бензольном р-ре. Показано, что приращение R по сравнению с чистым р-рителем является линейной функцией конц-ии полимера. С. Ф.

58253. **Переходы при плавлении и стеклообразовании в полимерах. Флори** (Melting and glass transitions in polymers. Flory Paul J.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 636—647 (англ.; рез. итал., нем., франц.)

Переходы при плавлении и стекловании полимеров сравниваются в наиболее важных аспектах с соответствующими переходами в мономерных в-вах. Определения переходов в полимерах как переходов первого и второго рода, как принято в литературе, не соответствуют в определенных отношениях основным понятиям, заложенным в этих определениях. В связи с неправильным употреблением терминологии имеют место различные ошибочные представления относительно природы переходов в полимерах. Несовершенство кристаллич. природы полимеров приводит к наличию в них интервала т-р плавления. Изменения скрытой теплоты и объема проявляются в виде максимума в значении второй производной от свободной энергии, напр. теплоемкости C_p и коэфф. теплового расширения α; эти максимумы имеют характер λ-точки. Резкое уменьшение C_p и α в конце области перехода формально требует отнесения перехода к переходам 2-го рода, в согласии с обычным обозначением λ-точки. Однако эти переходы структурно и термодинамически аналогичны переходам в простых кристаллич. твердых телах, причем к этим переходам приложимы термодинамич. ур-ния, относящиеся к переходам 1-го рода. Свойства 2-го порядка (C_p и α) претерпевают более или менее прерывный рост при стеклообразном переходе, не проявляя, однако, максимума. Хотя стеклообразные переходы и проявляют требуемую для перехода 2 рода прерывность, следует иметь в виду, что они не связаны с переходами λ-типа. В противоположность последним, система не находится в ее термодинамически наиболее стабильном состоянии ниже т-ры перехода. Переходы при стекловании являются результатом замораживания состояния беспорядка при понижении т-ры. Тем не менее, к ним также могут быть применены приблизительные термодинамич. соотношения. Во избежание недоразумений, возникающих при классификации переходов в полимерах как переходов определенного порядка, предлагается пользоваться терминами «переход при плавлении и переход при стеклообразовании». Резюме автора

58254. **Термодинамическое рассмотрение плавления и переходов 2 рода в полимерах. Мюнстер** (Thermodynamische Betrachtungen über Schmelzen und Umwandlungen II. Ordnung der Hochpolymeren. Münster Arnold), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 648—667 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Показано, что явления плавления и кристаллизации в полимерах не могут быть описаны термодинамически как переходы 1 рода в смысле Эренфеста. Следовательно, частично кристаллич. полимер должен рассматриваться как гомогенная система, а так называемая точка плавления представляет точку перехода высшего порядка. Обычная теория λ-точки не применима к этой проблеме. Показано, что в общем случае λ-точка обусловлена энтропийными эффектами и что в нулевом приближении плавление полимеров может быть объяснено аналогично. Так называемые переходы 2 рода в полимерах имеют совершенно другую природу. Обсужден вопрос о том, характеризуются ли эти переходы истинной термодинамич. сингулярностью. Указывается, что заключения по этому вопросу не могут быть получены только из применимости к системам ур-ний Эренфеста. Резюме автора

58255. Доказательства наличия обратимого фазового перехода первого рода в смеси коллаген-растворитель. Гаррет т, Флори (Evidence for a reversible firstorder phase transition in collagendiluent mixtures. Garrett R. R., Flory P. J.), Nature, 1956, **177**, № 4500, 176—177 (англ.)

Установлено, что кривая зависимости объема от т-ры для коллагена, набухшего в этиленгликоле, имеет вид, аналогичный соответствующим кривым для кристаллич. полимеров, и характеризуется наличием достаточно широкой области плавления. Определяемая из кривых т-ра плавления зависит от состава смеси. При переохлаждении образцов на 40—50° ниже т-ры плавления наблюдается процесс медленной кристаллизации; при вторичном плавлении воспроизводится первая т-ра плавления. Экстраполяция кривой зависимости т-ры плавления T_m от весовой доли коллагена в смеси w_2 к $w_2 = 1$ дает т-ру плавления сухого коллагена $T_m = 145°$. Из депрессии т-ры плавления вычислена теплота плавления 24 *кал/г* и изменение энтропии при плавлении $\Delta S = 0{,}053$ *кал/град/г*. Большое изменение энтропии по сравнению с другими полимерами указывает на высокую степень порядка в кристаллич. областях. Авторы считают, что наблюдавшееся ими объемно-температурное поведение коллагена соответствует признакам фазового перехода первого рода.

Ю. Л.

58256. Влияние состава на температуры переходов в сополимерах. Родригес (Influence de la composition sur les températures, de transition dans les copolyméres d'addition. Rodriguez Ludovic), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 707—714 (франц.; рез. итал., нем., англ.)

Используя теорию Флори, касающуюся точек плавления кристаллитов в полимерах (P. Flory, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 229), и теорию, рассматривающую вероятное расположение мономерных единиц в сополимерах, описанную ранее (Mertz, Alfrey, Goldfinger, J. Polymer Sci., 1946, **1**, 75), найдена теоретич. зависимость между т-рой перехода и составом для сополимеров, кристаллич. часть которых образована исключительно сегментами, состоящими из строго чередующихся мономерных единиц сополимера. Проверка применимости полученного соотношения проведена на примере сополимера α-метилстирола с фумаронитрилом при их различном соотношении. Т-ры перехода определены оптич. методом по деполяризации поляризованного света и при помощи пластометра по т-ре, при которой разрывная прочность становится равной нулю. Вычислены энтропии и теплоты плавления и точки перехода для полностью регулярных сополимеров.

Резюме автора.

58257. Рентгенографическое изучение кристалличности и структуры высокомолекулярных углеводородов. Натта, Коррадини (Studi roentgenografici sulla cristallinità e sulla struttura di idrocarburi a alto peso molecolare. Natta Giulio, Corradini Paolo), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 695—706 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Определена кристалличность высококристаллич. линейных полиметиленов в функции от т-ры. Изменения кристалличности сравнены с соответствующими изменениями в более или менее разветвленных полиэтиленах. Линейные полиметилены сохраняют высокую степень кристалличности до т-ры порядка 110°, в то время как для разветвленных полиэтиленов наблюдается постепенное уменьшение кристалличности с т-рой. Полученные результаты согласуются с дилатометрич. поведением тех же образцов. Пленки высококристаллич. полиметилена прессуются при т-ре ниже рентгенографич. т-ры плавления и ориентируются; при этом ось *c* кристалла параллельна плоскости пленки. Вытянутые волокна из полиметилена имеют значительно большее разрывное сопротивление, чем волокна из частично кристаллич. политена. Плоская зигзагообразная структура парафиновой цепи может быть изменена путем механич. деформации. Это подтверждено появлением новых линий в спектре при рентгеновском изучении, которое объясняется изомеризацией цепи за счет вращения вокруг связи С — С. Размолотый кристаллич. полиметилен дает отражение при 4,55А, которое по силе сопоставимо с линией (110) нормальной орторомбич. структуры. Полностью аморфный полиэтилен был получен присоединением C_2H_5-групп к каждому 20-му атому С полиэтилена средней степени кристалличности. Сравнение рентгеновских картин от аморфного полиэтилена с картинами от других аморфных полимеров показало, что положение наиболее высокого аморфного пика определяется расстоянием между цепями; оно изменяется от 4,5А для политена до 5,4А для полипропилена и 6,3А для полиизобутилена. Если в цепях типа $(CH_2CHR)_n$ группа R имеет размер больший, чем атом фтора, то полимер будет аморфным. Кристаллич. структура может быть ожидаема лишь тогда, когда имеется регулярность в пространственных конфигурациях асимметричных углеродных атомов.

Резюме авторов.

58258. Кинетика кристаллизации полиэтилена. Ковач (Cinétique de cristallisation du polyéthylène. Kovacs Andre Jean), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 668—685 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Если расплавленный полиэтилен охладить быстро до т-ры ниже T_f, величина которой зависит от эксперим. шкалы времени, то полимер выходит из состояния термодинамич. равновесия. Тогда наблюдается изотермич., зависящая от времени контракция объема V: $V_T = -(\Delta V/V)T$. Эффект обусловлен двумя конкурирующими процессами: 1) быстрой, «экспоненциальной» контракцией, обусловленной автокаталитич. образованием кристаллич. фазы и 2) медленной, «логарифмич.» контракцией, обусловленной перегруппировками молекул в аморфной фазе. Быстрый процесс, наблюдаемый между 100° и T_f, может быть описан ур-нием Аврами: $V_S^r(t - t_i) = A\ \{1 - \exp[-B(t - t_i)]\}$ $t \geqslant t_i$, где A — фактор, связанный с предельной долей кристалличности, достигаемой в процессе, B — обратная величина времени релаксации и t_i — индукционный период, необходимый для образования и роста центров кристаллизации. Медленный процесс, наблюдаемый между 3° и T_f, описывается простым ур-нием: $V_T^S(t) = \beta \lg(t/t_0 + 1) - \lg(t/t_m + 1)$, где параметры t_0, t_m и β — функции т-ры. Выше 3° значение t_m превышает 1000 час. и здесь, следовательно, невозможно получить равновесный объем в разумное время. Медленный процесс контракции есть общее явление, характерное и для кристаллич. и для аморфных полимеров. Т-ра T_f изменяется в пределах эксперим. шкалы времени по ур-нию $\Delta T_f = T - T_f = \theta \lg(t)/t_e$, где t_e — характеристич. время для стандартного эксперимента, которое определяется T_f; θ — т-ра порядка 1°, величина которой зависит от того, возрастает T или уменьшается.

Резюме автора.

58259. Плавление полибутадиенов. Манделкерн, Трайон, Куинн (The melting behavior of polybutadienes. Mandelkern L., Tryon M., Quinn F. A.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 77—86 (англ.; рез. франц., нем.)

Дилатометрическим методом определены т-ры плавления T_m 5 кристаллизующихся образцов полибутадиена

отличающихся содержанием *транс*-1,4-звеньев (ТЗ). Из зависимости $1/T_m$ от $\ln X_T$ (X_T — мол. доля ТЗ в полимере) по ур-нию Флори (P. Flory, J. Chem. Phys., 1949, **17**, 223) $(1/T_m) - (1/T_m^0) = (-R/\Delta H)\cdot\ln X_T$ (ΔH — теплота плавления на ТЗ в *ккал/моль* и T_m^0 — т-ра плавления полибутадиена, состоящего исключительно из ТЗ и равная 92°) получено значение $\Delta H = 18{,}5$ *кал/г*, превышающее значение теплоты плавления НК. Ю. Л.

58260. **Удлинение и кристаллизация в диацетате целлюлозы. Маджури, Уэллард** (Extension and crystallisation in secondary cellulose acetate. Majury T. G., Wellard H. J.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 354—366 (англ.; рез. франц., итал., нем.)

Пленки диацетата целлюлозы, подвергнутые молекулярной ориентации путем вытяжки, при соответствующей обработке проявляют способность к дальнейшему удлинению без приложения усилия. Этот эффект может быть весьма значителен, напр. при начальном удлинении 20% спонтанное удлинение может составить больше 300%. При обработке такой пленки в-вами, в которых она сильно набухает, наблюдается почти полное восстановление начальных размеров. Обработка пленок, приводящая к возникновению спонтанного удлинения, заключается в действии на нее водн. р-ров различных в-в, в которых диацетат набухает, напр. фенола, диоксана и этанола; чистая вода является эффективной при т-ре ~100°. Исследовано влияние т-ры, конц-ии, степени начальной вытяжки и длины молекулярной цепи материала. В каждом случае начальное растяжение, спонтанное удлинение и сокращение характеризовались определением молекулярной ориентации и кристаллизации рентгеновскими методами. Результаты объясняются на основе представлений о наличии сетки, образованной за счет взаимных препятствий движению молекул; сделана попытка объяснить спонтанное удлинение термич. движением цепей ацетата. Было установлено, что агенты, вызывающие спонтанное удлинение, вызывают также кристаллизацию диацетата целлюлозы. Однако эти явления причинно не связаны: область условий для кристаллизации значительно уже, чем для удлинения, и удлинение подавляется протеканием кристаллизации. Удлинения происходят только в ориентированных пленках, в то время как кристаллизация протекает также и в неориентированных. Описано влияние на кристаллизацию изменений т-ры, конц-ии, продолжительности обработки и дана соответствующая интерпретация. Резюме авторов.

58261. **Связь между кристалличностью и набуханием поливинилового спирта. Сакурада, Никусина, Соне** (Relation between crystallinity and swelling of polyvinyl alcohol. Sakurada Ichiro, Nukushina Yasuhiko, Sone Yasuo), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 715—731 (англ., рез. итал., нем., франц.)

Разработан рентгеновский метод определения степени кристалличности полимеров, примененный к пленкам фракционированного поливинилового спирта. Степень полимеризации образцов была в пределах 309—4570. Пленки исследовались после кристаллизации путем термообработки при 40, 80, 120, 160 и 200°. Параллельно проведены также определения плотностей и степени набухания пленок в воде при 30°. Показано, что кристалличность возрастает с ростом т-ры термообработки и ростом степени полимеризации. Наибольшая достигнутая степень кристаллизации составляла 54%. Наблюдается примерно линейная зависимость между плотностью и степенью кристалличности. При данной степени кристалличности ни т-ра обработки, ни степень полимеризации не влияют на степень набухания. Незначительное возрастание степени кристалличности вызывает заметное уменьшение степени набухания. Установлено, что кристаллиты играют роль узлов при набухании и что образование новых кристаллитов играет большую роль при кристаллизации, чем рост уже следующих кристаллов. Резюме авторов.

58262. **Волокнистое строение и явление радиальной кристаллизации в сферолитах высокополимеров. Пуэн** (Structure fibreuse et phénomènes de cristallisation rayonnante dans les hauts polymeres sphérolithiques. Point J. J.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1955, **41**, № 9, 974—981 (франц.)

Распространяя гипотезу Бернауэра о волокнистом, способном к разветвлению кристалле, на высокополимеры, автор на основании изучения двойного лучепреломления формы сферолитов полиадипата гликоля приходит к заключению о радиальном расположении волокон в сферолитах высокополимеров, позволяющем объяснить возникновение радиальных трещин в сферолитах при набухании или механич. воздействии. Приводится возможная схема возникновения центров радиальной кристаллизации при разветвлении пучков волокон сферолита, состоящих из различно ориентированных кристаллов, объясняющая различную форму межсферолитных границ, наблюдающихся для сферолитов разного происхождения. О. И.

58263. **О тонкой структуре искусственных волокон. Хесс** (Über die Feinstruktur von künstlichen Fasern. Hess Kurt), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 594—605 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Приведены результаты рентгеновского исследования под малыми углами искусств. поливиноловых и целлюлозных волокон. Для обоих типов волокон установлено наличие больших периодов как путем рентгеновского исследования, так и электронномикроскопически. В обоих случаях были найдены периоды порядка 150—200 и 600—700 А. Новые системы интерференций рассмотрены в связи с образованием нормальной кристаллич. решетки и объяснены на основании предположения о периодич. расположении упорядоченных и неупорядоченных сегментов в решетке в направлении волокна, независимо от типа кристаллич. решетки. Рассмотрение системы интерференций позволяет предположить, что изучаемое явление является выражением фундаментальных свойств тонкой структуры макромолекулярных в-в, и незначительно или совсем не связано со строением основного звена полимерной цепи. Вероятно, что для природных протеиновых волокон, как для макромолекулярных кристаллизующихся и способных к растяжению систем, наличие больших периодов является связанным больше с этим фундаментальным свойством, чем с хим. различиями протеинов. Резюме автора.

58264. **Приготовление разбавленных растворов поливинилхлорида в циклогексаноне для вискозиметрии. Менчик, Ланикова** (Preparation of dilute solutions of polyvinyl chloride in cyclohexanone for voscometry. Menčik Z., Laníkova J.). Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 257—259 (англ.; рез. русс.); Chem. listy, 1955, **49**, 1398 (чеш.)

58265. **Инфракрасный дихроизм и кристалличность полиэтилена. Назини, Борелло** (Dicroismo infrarosso e cristallinitá nel politene. Nasini Antonio, Borello Enzo), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 686—694 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучение ИК-дихроизма полиэтилена проведено на полосах средней и низкой интенсивности. Некоторые из этих полос являются комбинациями нормальных частот, другие являются характерными для некоторых

искажений углеводородной цепи, напр., подобных наличию групп OH, C=O и C=C, которые позволяют получить интересные сведения об аморфной фазе полиэтилена. Перпендикулярный дихроизм полос C=O и RRC==CH_2 показывает, что эти группы находятся в холоднотянутом полиэтилене в высокоориентированных аморфных областях. Особенный интерес представляет ИК-дихроизм полосы 10,2 μ. Из дихроизма дублета при 13,8 μ можно сделать заключения относительно поведения полиэтилена при холодной вытяжке. Приведены кривые зависимости отношения дихроизма от удлинения для двух компонент дублета. Рассмотрено поведение образцов при их ориентации на вальцах. Предложена интерпретация ослабления компоненты 13,7 μ в высокоориентированном политене, согласующаяся с результатами рентгеновского анализа.

Резюме авторов.

58266. **Изменение инфракрасных спектров поглощения при размягчении и затвердевании кристаллических и аморфных полимеров. Маркова Г. С., Садовская Г. К., Каргин В. А.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 437—441

Проведено исследование гуттаперчи, политрифторхлорэтилена, полихлорвинила и полиметилметакрилата при различных т-рах методом ИК-спектроскопии. Установлено резкое изменение спектров кристаллич. полимеров в области т-р их плавления. На этом основании авторы считают, что плавление полимерных кристаллов не имеет специфич. отличия от плавления кристаллов низкомолекулярных в-в и предполагают, что размер полимерных кристаллов близок к размеру кристаллич. областей органич. низкомолекулярных в-в и что остальная часть молекул полимера, не вошедшая в кристалл, не оказывает существенного влияния на характер межмолекулярных взаимодействий в кристаллич. областях полимера. Установлена неизменяемость ИК-спектров для аморфных полимеров вплоть до т-р, заведомо превышающих т-ру их размягчения.

Ю. Л.

58267. **О длине мицелл волокна джута известной прочности. Чаудхури** (On the length of the micelles in jute fibres of known strenght. Chowdhury S. K.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 6, 334—336 (англ.)

Приведены результаты рентгенографич. исследования разновидностей волокна джута (I). Исходя из измерения полуширины линий (020), по ф-ле Лауэ вычислена величина m_2 и определена длина мицелл l вдоль оси b. l имеет различное значение для I. Крепость I возрастает с увеличением l не линейно. Ширина мицелл, полученная измерением полуширины отражения (002), почти одинакова для всех образцов I.

О. И.

58268. **О вязкоэластических свойствах линейных аморфных полимеров в связи с их молекулярной структурой (полиметилметакрилат и полиметилакрилат). Иваянаги** (On the viscoelastic properties of linear amorphous polymers in relation to their molecular structure (polymethyl methacrylate and acrylate). Iwayanagi Shigeo), J. Scient. Res. Inst., 1955, 49, № 1376—1390, 23—34 (англ.)

Экспериментальные данные по вязкоэластич. свойствам полиметилметакрилата (I) и полиметилакрилата (II) (РЖХим, 1956, 25886; 47175) рассмотрены с точки зрения причин возникновения области вторичной дисперсии у I и отсутствия ее у II. Автор полагает, что наличие в I боковой группы CH_3 приводит к появлению стерич. помех вращению цепи при достаточно низких т-рах, в результате чего может осуществиться только ориентация диполей, что приводит к появлению вторичной области дисперсии. Рассмотрен вопрос о применимости к исследованным полимерам понятия «термореологически простой» или, что эквивалентно, предположения об одинаковой температурной зависимости всех времен релаксации в методе приведенных переменных Ферри. Применяя для описания температурной зависимости времени релаксации ур-ния теории абс. скоростей р-ций, автор показал, что указанные понятия не могут быть всегда применимы. Полученные данные сопоставлены с результатами диэлектрич. измерений (Mead D. J., Fuoss R. M., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2389). Различие энергий активации, определяемых из механич. и диэлектрич. свойств, для II и совпадение их для I в области вторичной дисперсии объясняется автором тем, что в случае II одновременно протекают процессы вращения цепи и ориентации диполей, первые из которых не определяются диэлектрич. измерениями.

Ю. Л.

58269. **О сверхконтракции полиамидных волокон. Роттембахер, Збролли** (Sulla supercontrazione di fibre poliammidiche. Rottembacher Eugenio, Sbrolli Walter), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 615—624 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована контракция в р-рителе (сверхконтракция) и релаксация напряжений в ориентированных полиамидных волокнах в присутствии полярных в-в. Показано, что в определенных условиях существует связь между сверхконтракцией и релаксацией напряжений при постоянном удлинении. Скорость и равновесная величина сверхконтракции зависят от абсорбции полярных в-в полимеров и следовательно от природы р-рителя, в котором эти в-ва растворены, и от т-ры.

Резюме авторов.

58270. **О внутренних напряжениях в полиэтиленовых оболочках морских кабелей. II сообщение. Корч** (Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln. II. Mitteilung. Kortsch W.), Kolloid — Z., 1954, **137**, № 2/3, 74—78 (нем.)

В I сообщении (РЖХим, 1956, 19447) было показано, что возникновение внутренних напряжений в полиэтиленовой изоляционной оболочке морского кабеля характеризуется наличием трех направлений наибольшего показателя преломления в поперечном сечении оболочки. Автор рассматривает характер распределения наибольших показателей преломления, исходя из условий формирования оболочки; при этом показано, что величина возникших в поперечном сечении напряжений не зависит от усилия, при котором производится вытяжка оболочки и от скорости вытяжки. Изменение скорости вытяжки в 10 раз приводит к 2,5-кратному возрастанию внутренних напряжений в продольном сечении (величина напряжений характеризуется двулучепреломлением). При наложении на кабель последовательно 2 оболочек одна на другую скоростью их вытяжки, отличающейся в ~2 раза, внутренние напряжения изменяются в продольном сечении на 20%.

Ю. Л.

58271. **О механических и диэлектрических потерях полиизобутилена. Кабин С. П., Михайлов Г. П.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 3, 511—515

Механические потери в полиизобутилене исследовались импульсным методом в интервале частот 0,5—3,5 *Мгц* в области т-р —100 до +80°. В интервале т-р от 0 до +20° наблюдались максим. значения амплитудного коэфф. поглощения α; одновременно в области т-р от —20 до +30° наблюдалось резкое падение значения скорости ультразвуковых волн в полимере. Зависимость поглощения и скорости от т-ры имеют релаксационный характер, т. е. при увеличении частоты максимум поглощения сдвигается в сторону более высоких т-р. Зависимость тангенса угла механич. потерь в интервале т-р от —60 до +80° показывает наличие одного максимума, положение которого смещено на

5—10° по сравнению с максимумом α в сторону более низких т-р. Определения тангенса угла диэлектрич. потерь полиизобутилена в смесях с полиэтиленом показало наличие диэлектрич. потерь в том же интервале т-р, что и для механич. потерь. Зависимость lg f_m от $1/T$ (f_m — частота, соответствующая максимуму потерь) для механич. и диэлектрич. потерь дается одной прямой; энергия активации имеет значение 18,6 *ккал/моль*. Таким образом, наблюдаются одинаковые значения энергии активации и времени релаксации для механич. и диэлектрич. потерь, что указывает на то, что оба вида релаксации связаны с движением одних и тех же кинетич. единиц цепи. Ю. Л.

58272. **Расчет влияния окружающей среды на вращение гидроксила, участвующего в диэлектрическом поглощении целлюлозы и амидона. Абади, Шарбоньер, Жидель, Жирар, Гильбо** (Calcul de l'action de l'environnement sur la rotation d'un oxhydryle intervenant dans l'absorption diélectrique de la cellulose et de l'amidon. Abadie Paul, Charbonnière Robert, Gidel Auguste, Girard Pierre, Guilbot André), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 17, 1137—1139 (франц.)

Измерено диэлектрич. поглощение в дегидратированных амидоне (I) и целлюлозе (II) при различных т-рах от 0 до 60°. Максим. поглощение $\varepsilon''_{макс}$ растет с ростом т-ры. Авторы объясняют это уменьшением с ростом т-ры влияния окружающей среды, препятствующего вращению гидроксилов, ответственных за поглощение. Энергии, характеризующие это влияние, равны для **I** 1,46 и для **II** 1,23 *ккал* на 1 моль групп OH. Энергии активации H, вычисленные по ф-ле $f_c = A\cdot\exp(-H/kT)$ (f_c — частота, которой соответствует максимум поглощения), равны для **I** 11 и для **II** 8 *ккал* на 1 моль групп OH. О. П.

58273. **Сопротивляемость политетрафторэтилена электрическому пробою. Сугита, Нагао, Торияма** (The corona resisting property of polytetrafluorethylene. Sugita K., Nagao S., Toriyama Y.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 1, 38 (англ.)

Исследована устойчивость политетрафторэтиленовых (ТФ) лент (толщиной 0,055 и шириной 25 *мм*) на пробой при коронном разряде. Показано, что при нагревании лент в течение короткого времени выше т-ры перехода (327°C) и последующем быстром охлаждении, их устойчивость возрастает в среднем на 20% (что определяется по возрастанию пробивного напряжения с ~5,5 до 7—8 *в*) и разброс пробивных напряжений относительно среднеквадратичного значения снижается с 50 до 20%. С. Ф.

58274. **Изменения механических свойств полимеров под влиянием радиации. Бопп, Сисман** (How radiation changes polymer mechanical properties. Bopp C. D., Sisman O.), Nucleonics, 1955, **13**, № 10, 51—55 (англ.)

Приведены данные по изменению свойств ряда полимеров под влиянием облучения, из которых следует, что для найлона и НК при облучении преобладают процессы сшивания, в то время как для полиметилметакрилата, ацетата полихлорвинила и бутилкаучука главную роль играют процессы разрыва цепей. Рассмотрен механизм сшивания и даны ур-ния, связывающие уменьшение уд. объема и возрастание модуля Юнга с дозой облучения. Поскольку скорость сшивания определяется скоростью диффузии активированных молекулярных сегментов друг к другу, то она будет меньше для более жестких полимеров. Указывается, что при определенных условиях скорость сшивания не зависит от интенсивности облучения, причем для более жестких материалов этот предел скорости достигается при меньших интенсивностях. Для ряда полимеров, у которых при облучении преобладают процессы разрыва цепей, приведен ряд групп цепей в порядке их убывающей сопротивляемости разрыву. Механизм разрыва заключается, повидимому, в том, что атомы водорода, фтора и пр. реагируют в момент выделения с полимером, вызывая разрыв цепи. Ю. Л.

58275. **Действие быстрых электронов на сухой декстран. Прайс, Беллами, Лотон** (Effect of high velocity electrons on dry dextran. Price F. P., Bellamy W. D., Lawton E. J.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 10, 821—824 (англ.)

Два грамма сухого декстрана (I) (1-6-полимер α-α-глюкозы) облучались в контейнере из полиэтилена электронами с максим. энергией 800 *кв*. Полученный продукт переводился в р-р и методом рассеяния света определялся его мол. вес, причем конц-ия р-ра устанавливалась поляриметрически. Одновременно измерялась вязкость р-ра и путем колич. химич. анализа определялось число свободных концевых групп полимера. Мол. вес. в результате облучения дозой в 10^8 *рентген* на 1 *г-экв* в-ва уменьшается от $4—6{,}8\cdot10^8$ до $5\cdot10^4$, что свидетельствует о распаде **I** при действии быстрых электронов. С другой стороны, изменения числа концевых групп в результате облучения с изменением мол. веса показывает, что одновременно с разрывом цепи полимера происходит ее разветвление. Г. К.

58276. **Структура и двойное лучепреломление волокон поливинилхлорида. Коэн** (Struttura e birifrangenza di filamenti di cloruro di polivinile. Coen Alberto), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 564—570 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Показано, что двойное лучепреломление различных растянутых волокон из поливинилхлорида зависит от степени вытяжки. Результаты рассмотрены на основе теории Краткого для малых величин вытяжек; для больших вытяжек лучшее совпадение теории с экспериментом имеет место при применении теории Мюллера. Различия в поведении волокон при малых и больших вытяжках связываются с различиями конфигураций макромолекул после вытяжки. Резюме автора.

58277. **Влияние степени полимеризации и величины вытяжки на разрывную прочность волокон из поливинилхлорида. Коэн** (Influenza del grado di polimerizzazione sulla resistenza di filamenti di P. V. C., in relazione al grado di orientamento. Coen Alberto), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 571—576 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В результате исследования волокон из поливинилхлорида различной степени полимеризации установлено, что разрывное сопротивление увеличивается с ростом вискозиметрич. мол. веса; эффект зависит от степени вытяжки и особенно сильно проявляется при больших величинах вытяжек. Результаты объясняются исходя из представлений о влиянии на разрывное сопротивление формы и размера макромолекул при различных степенях полимеризации и величинах вытяжек. Резюме автора.

58278. **Адсорбция полярных молекул линейными полиамидами. Меле, Ликуори, Кашоли** (Assorbimento di molecole polari da parte di poliammidi lineari. Mele Aldo, Liquori Alfonso M., Cascioli Dario), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 606—614 (итал.; рез., англ., нем., франц.)

Исследована адсорбция линейными полиамидами некоторых органич. соединений, содержащих полярные группы, из неактивных р-рителей. Представлены изотермы адсорбции для ориентированного и неориенти-

рованного полигексаметиленадипамида и поликапроамида в виде волокон; образцы имели различную степень кристалличности. На основании анализа термодинамич. и кинетич. данных рассмотрена природа взаимодействий и механизм адсорбционного процесса. Установлена связь между молекулярной структурой и некоторыми физ. свойствами полиамидных волокон. Резюме авторов.

58279. **Кинетика диффузии Хилла — Германса нестабильных реагентов. Гордон** (Kinetics of Hill — Hermans diffusion of an unstable reagent. Gordon M.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1174, 397—410 (англ.)

В работе обобщается теория диффузии Хилла-Германса (Hill A. V., Proc. Roy. Soc., 1928, **B104**, 39; Hermans J. J., J. Colloid. Sci., 1947, **2**, 387), которая дает выражение для скорости р-ции полимера с в-вом, находящимся в водн. р-ре на случай, когда диффундирующее в-во во время диффузии разлагается или дезактивируется. Ю. П.

58280. **Об измерении скорости полимеризации с помощью инфракрасных спектров поглощения. Словинский, Клейвер** (On the measurement of polymerization rates by means of infrared absorption spectra. Slowinski Emil J., Jr, Claver George G.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 84, 269—273 (англ.; рез. франц., нем.)

Скорость термич. (100°) полимеризации стирола, залитого в ИК-спектроскопическую ячейку, измерена по изменению поглощения при 3,41 μ (связь С — Н) и показано, что найденные значения хорошо согласуются со значениями, имеющимися в литературе (Schulz J. V., Husemann E., Z. phys. Chem., 1937, **B36**, 184). Показано также, что с помощью ИК-спектроскопии возможно определение содержания остаточного мономера в полистироле (λ = 10,12 μ, связь С = С) и, следовательно, исследование кинетики полимеризации при большой глубине превращения. А. П.

58281. **Некоторые ограничения использования α,α'-дифенил-β-пикрилгидразила для измерений скорости образования свободных радикалов. Бенгоу** (Some limitations of the use of α,α'-diphenyl-β-picrylhydrazyl in the measurement of rates of formation of free radicals. Bengough W. I.), Chemistry and Industry, 1955, № 21, 599—600 (англ.)

При фотополимеризации винилацетата (I) (сенсибилизатор — 1,1-азодициклогексилцианид) в присутствии α,α'-дифенил-β-пикрилгидразила (II) при 25° время полного расходования II (спектрофотометрия при 5150 A) не совпадает со временем начала полимеризации, наблюдаемым дилатометрически, или найденным экстраполяцией линейной части графич. зависимости скорости полимеризации от времени. При полимеризации метилметакрилата эти величины совпадают. Различие для I автор объясняет тем, что продукты взаимодействия II с радикалами I сами являются ингибиторами для реакционных радикалов I. Р. М.

58282. **Определение свободных радикалов в полиакрилонитриле методом парамагнитного резонанса. Бамфорд, Дженкинс, Инграм, Саймонс** (Detection of free radicals in polyacrylonitrile by paramagnetic resonance. Bamford C. H., Jenkins A. D., Ingram D. J. E., Symons M. C. R.), Nature, 1955, **175**, № 4464, 894—895 (англ.)

Методом парамагнитного резонанса определена конц-ия свободных радикалов в полиакрилонитриле 10^{17} радикалов на *мл*, что близко к величине $5 \cdot 10^{16}$, вычисленной из данных опытов с пикрилгидразилом (РЖХим, 1956, 47190). Определения проводились при комнатной т-ре (λ = 3 *см*) и при 20 и 90°К (λ = 1,25 *см*). Исследованный полимер получен фотополимеризацией акрилонитрила в присутствии ди-*трет*-бутилперекиси до глубины превращения 20%; скорость полимеризации $7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л сек*. Кол-во радикалов, застрявших в полимере, не превышает 1—2% от общего кол-ва образовавшихся в системе радикалов и, следовательно, обрыв цепи в результате застревания радикалов в массе полимера не может влиять на кинетику полимеризации. Введение воздуха в ампулу с полимером приводит к постепенному уменьшению интенсивности сигнала, что, возможно, связано с образованием радикалов типа $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OO$, распадающихся с отщеплением радикалов HO_2, которые в дальнейшем реагируют с образованием продуктов нерадикального типа. А. П.

58283. **Эффективность инициирования радикальной полимеризации кумоксильными и сульфоксильным радикалами. Орр, Вильямс** (The efficiency of initiation by cumyloxy and sulfoxy radicals in free radical polymerization. Orr R. J., Williams H. Leverne), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3715—3720 (англ.)

На основании ранее предложенного метода (Baxendale J. H., Evans M. G., Park G. S., Trans. Faraday Soc., 1956, **42**, 155) произведена оценка эффективности инициирования полимеризации метилметакрилата, акрилонитрила и метилакрилата радикалами, образующимися в результате р-ции с Fe^{2+} гидроперекисей кумола (I), *п*-*трет*-бутилкумола (II) и *п*-нитрокумола (III) и персульфата калия (IV) при pH 4,2 и т-рах 0—59°. Найдены отношения k_3/k_2 и k_4/k_2, где k_2, k_3 и k_4 — соответственно константы скоростей р-ций: $RO\cdot + Fe^{2+} \to RO^- + Fe^{3+}$, $RO\cdot + M \to ROM\cdot$ и $RO\cdot + ROOH \to RO_2\cdot + ROH$. Для **I**, **II** и **III** $k_4/k_2 \ll k_3/k_2$, для **IV** k_4/k_2 и k_3/k_2 — величины одного порядка. k_4/k_2 возрастает, а $E_3 - E_2$ и A_3/A_2 уменьшаются в ряду гидроперекисей с увеличением электроотрицательности заместителя (**II**, **I**, **III**) (E и A — соответствующие энергии активации и предэкспоненциальные множители). k_3/k_2 и k_4/k_2 для сульфоксильного радикала зависят от ионной силы р-ра. В присутствии метанола стехиометрич. отношение р-ции Fe^{2+} с гидроперекисями и **IV** равно или несколько больше **I** даже в отсутствие мономера. Найденные скорости р-ций радикалов с метанолом возрастают с увеличением электроотрицательности заместителя; наиболее реакционноспособен сульфоксильный радикал. Обсуждаются связь найденных зависимостей со строением радикалов и возможности распространения их на случаи полимеризации в эмульсии. Т. Г.

58284. **Введение ароилоксильных радикалов в состав полимерных молекул. Данли, Кей** (The incorporation of aroyloxy radicals in polymer molecules. Dannley Ralph L., Kay Edward L.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 87—92 (англ.; рез. франц.)

При полимеризации 2-винилпиридина, инициированной N-нитрозо-*п*-бромацетанилидом и N-нитрозо-N-фенил-*м*-бромбензамидом (конц-ии инициаторов 2 вес.% от мономера, т-ра комнатная), в темноте в течение 10 дней было получено соответственно 30 и 5% полимера с содержанием брома 0,52 и 0,06%; из этого сделан вывод о том, что арильный радикал в ~8 раз реакционнее ароилоксильного в р-циях вхождения их в состав молекул полимера. Авторы считают, что при полимеризации в присутствии нитрозоамидов инициируют процесс исключительно арильные радикалы, а незначительное кол-во ароилоксильных групп входит в состав полимерных молекул в результате других р-ций; возможность протекания таких р-ций показана омылением продукта взаимодействия полистирола с перекисью *п*-хлорбензоила, при котором выделена *п*-хлорбензойная к-та. Т. Г.

58285. Полимеризация этилена, сенсибилизированная иодистым этилом. Сефтон, Ле-Рой (The polymerization of ethylene sensitized by ethyl iodide. Sefton V. B., Le Roy D. J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 1, 41—53 (англ.)

С помощью ИК-спектроскопии исследован состав продуктов, образующихся при полимеризации C_2H_4 (**I**), инициированной термич. распадом C_2H_5J (**II**) (содержащего углерода C^{14}) в присутствии паров Hg при 250—300°. Отделение олефинов от парафинов осуществлялось ртутно-щелочным методом (Pyke R. и др., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1947, **19**, 65). Показано, что при р-ции образуются парафины и олефины как с четным, так и с нечетным числом углеродных атомов, причем величина отношения олефины/парафины = 1,5—3,5 (в зависимости от т-ры и конц-ий реагентов); кол-во бутана, образующегося в результате рекомбинации этильных радикалов очень мало. Исходя из полученных данных о составе и радиоактивности образующихся продуктов, автор высказал предположение о том, что обрыв цепи при этой р-ции происходит главным образом в результате диспропорционирования радикалов; образование олефинов связано не только с диспропорционированием, но также и с изомеризацией (миграция свободной валентности из положения 1 в положение 5) и последующей деструкцией сравнительно высокомолекулярных радикалов. Спец. опытами показано, что добавка **I** в систему **II** — Hg увеличивает скорость распада **II**, причем в ходе р-ции образуется иодистый бутил. Этот факт указывает, по мнению авторов, на существование равновесия $C_2H_5J + Hg \rightleftarrows C_2H_5\cdot + HgJ$ (**I** связывает радикалы C_2H_5). А. П.

58286. Полимеризация трифторхлорэтилена в пентахлорэтане при нормальном давлении. Кинетические соотношения. Лазар, Радо (Beztlaková polymerácia trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne. Kinetické vztahy. Lazár M., Rado R.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 2, 120—129 (словац.; рез. русс., нем.)

Исследована кинетика полимеризации трифторхлорэтилена (**I**) в р-ре пентахлорэтана при 70—101° и нормальном давлении (инициатор — перекись бензоила). Показано, что при 70—90° порядок р-ции относительно конц-ии инициатора равен 0,8; полная энергия активации 26 *ккал/моль*, энергия активации р-ции инициирования 30,5±1,5 *ккал/моль*. Предложена схема р-ций, протекающих при полимеризации **I** в р-рителях, способных образовывать реакционноспособные радикалы, согласно которой инициирование осуществляется главным образом за счет радикалов, образующихся из р-рителя, р-ция роста протекает по обычной схеме, а обрыв цепи происходит в результате двух одновременно протекающих р-ций: обрыва на ингибиторе и обрыва вследствие рекомбинации полимерных радикалов. А. П.

58287. Исследование кинетики полимеризации хлористого винила. Дануссо (Aspetti cinetici della polimerizzazione del cloruro di vinile. Danusso Ferdinando), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 46—58 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована кинетика полимеризации хлористого винила, инициированная перекисями лаурила, бензоила, *п*-хлорбензоила циклогексанона, нитрилом азоизомасляной к-ты, в массе и в р-ре CH_3OH и C_6H_5Cl при 20—40°. Как гомог., так и гетерог. системы подчиняются обычному ур-нию для скорости полимеризации виниловых соединений, если рассматривать константу, характеризующую скорость полимеризации мономера как возрастающую функцию степени превращения. Резюме автора.

58288. Полимеризация акрилонитрила в диметилформамиде. Оньон (The polymerization of acrylonitrile in dimethylformamide. Onyon P. F.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 80—88 (англ.)

Дилатометрическим и вискозиметрич. (Bamford, Dewar Proc. Roy. Soc., 1949, **A197**, 356) методами исследована кинетика полимеризации акрилонитрила в р-ре диметилформамида при 25° (сенсибилизатор — ди-*трет*-бутилперекись); мол. веса рассчитывались по ур-нию $[\eta] = 1{,}97\cdot10^{-3}\ M^{0{,}625}$. Показано, что скорость полимеризации $V = V_{ин}^{0{,}59}M^{1{,}34}$ ($V_{ин}$ — скорость инициирования, M — конц-ия мономера). Для объяснения полученных результатов предложена кинетич. схема, предполагающая, что при полимеризации в результате передачи цепи через р-ритель образуются относительно нереакционноспособные радикалы. Изменение вязкости после прекращения облучения не следует теоретич. ур-нию. Величина $k_p/k_0^{1/2} = 0{,}038$ $л^{0{,}5}/моль^{0{,}5}сек^{0{,}5}$ при 25°, энергия активации $E_p - 1/2E_0 = 5$ *ккал/моль* (k_p и k_0 — константы скорости роста и обрыва цепи). А. П.

58289. Полимеризация метакрилонитрила, инициированная аскаридолом и дигидроаскаридолом. Занд, Месробян (Polymerization of methacrylonitrile initiated by ascaridole and dihydroascaridole. Zand Robert, Mesrobian Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6523—6524 (англ.)

Исследована кинетика термич. полимеризации метакрилонитрила (**I**) в р-ре диметилформамида (**II**) и полимеризации **I**, инициированной ди-*трет*-бутилперекисью, аскаридолом и дигидроаскаридолом (**III**) при 115° и из вискозиметрич. данных по ур-нию $P = 1{,}28\ [\eta]^{1{,}81}$ рассчитаны мол. веса полученных полимеров. Сопоставлением данных о скоростях полимеризации и мол. весах полимеров показано, что во всех исследованных случаях полимеризация инициируется монорадикалами и что процессы передачи цепи играют лишь незначительную роль. Высказано предположение, что бирадикал, образующийся из **III**, распадается в дальнейшем с образованием метильного или изопропильного радикалов, инициирующих полимеризацию. Это предположение подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями, показавшими, что полимеры, полученные полимеризацией в присутствии **III**, не содержат карбонильных группировок (отсутствие поглощения при 5,75—6,0 μ). Константы скорости (k) распада **III** при 115° равны ($k\cdot10^6$): в тетралине 0,90, хлорбензоле 0,72 и в смеси **I**-**II** (2 : 1) 0,92. А. П.

58290. Полимеризация акриламида и родственных ему мономеров в твердой фазе под действием γ-излучения. Рестайно, Месробян, Баллантайн, Динс (Studii sulla polimerizzazione allo stato solido dei monomeri acrilici, iniziata da radiazioni gamma. Restaino A. J., Mesrobian R. B., Ballantine D. A., Dienes G. J.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 178—181 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована полимеризация акриламида в твердой фазе под действием γ-излучения Co^{60} при т-рах —20° и +80°; интенсивность облучения варьировалась в 15 раз. Уменьшение кристалличности при превращении в полимер определялось рентгеновским методом. Метакриламид, метилендиакриламид легко полимеризуются в этих условиях. Резюме авторов

58291. Перекрестные константы при совместной полимеризации. Часть 2. Соотношение между скоростью и степенью полимеризации. Палит (Cross constants in copolymerization. Part 2. Relationship with rate and degree of polymerization. Palit Santi R.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1720—1725 (англ.)

Исходя из обычных представлений о механизме совместной полимеризации, автор вывел ур-ние, описываю-

щее зависимость между скоростью р-ции V и средней степенью полимеризации образующегося полимера $\bar{p}$. Показано, что с помощью этого ур-ния при известных значениях V и $\bar{p}$ (для различных соотношений мономеров) могут быть рассчитаны значения констант скоростей перекрестного обрыва и перекрестной передачи через мономеры и константы совместной полимеризации r_1 и r_2. Часть I см. РЖХим, 1956, 39779. А. П.

58292. Исследование кинетики совместной полимеризации цетилакрилата и метилакрилата в растворе толуола. Каменская С. Н., Абкин А. Д., Медведев С. С., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 855—858

Исследована кинетика раздельной и совместной полимеризации метилакрилата (I) и цетилакрилата (II) в толуоле при 50° (инициатор — перекись бензоила) и определены составы совместных полимеров. Из полученных данных рассчитаны значения констант скоростей р-ций раздельного и совместного роста цепи (A — II): $K_{A \cdot A} = 1558$, $K_{B \cdot B} = 1507$, $K_{A \cdot B} = 1731$, $K_{B \cdot A} = 1256$. Высказано предположение о том, что более высокие скорости раздельной полимеризации II по сравнению со скоростью полимеризации I обусловлены различием в скоростях инициирования $V_{\text{ин}}$. Расчет $V_{\text{ин}}$ из данных о скоростях раздельной полимеризации и мол. весах образующихся полимеров подтверждает это предположение: при одинаковых условиях $V_{\text{ин}}$ II/$V_{\text{ин}}$I ≈ 8. А. П.

58293. Сополимеризация акрилнитрила с бутилакрилатом. Определение параметров сополимеризации и величин Q и e и для бутилакрилата. Мюллер (Mischpolymerisation des Acrylnitrils mit Butylacrylat. Die Bestimmung der Mischpolymerisationsparameter und der Q- und e-werte für Butylacrylat. Müller J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 241—246 (нем.; рез. русс.)

58294. Кинетика и тепловые эффекты совместной полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата. Баксендейл, Мадарас (Kinetics and heats of copolymerization of acrylonitrile and methyl methacrylate. Baxendale J. H., Madaras G. W.), J. Polyemer Sci., 1956, **19**, № 91, 171—179 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована кинетика совместной полимеризации акрилонитрила (I) и метилметакрилата (II) в эмульсии при 25° (эмульгатор бромистый цетилтриметиламмоний, инициатор — окислительно-восстановительная система H_2O_2 — Fe^{2+}). Состав совместных полимеров находился путем аналитич. определения мономеров. Конц-ия I определялась добавкой кислого р-ра $Na_2S_2O_5$, реагирующего по ур-нию: $CH_2 = CH - CN + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO^-_3 - CH_2 - CH_2 - CN + OH^-$. После окисления непрореагировавшего сульфита перекисью водорода, определялось кол-во образовавшейся при р-ции щелочи; конц-ия II определялась методом бромирования двойных связей (Kaufmann H. P., Hartweg L., Ber., 1937, **70**, 2554). Тепловые эффекты совместной полимеризации I и II изменяются от 13,0 (100% II) до 18,3 *ккал/моль* (100% I), причем влияние I на тепловой эффект наблюдается только при его концнях > 40 мол.%. Полученные результаты рассмотрены в свете представлений о стерич. затруднениях при полимеризации 1,1-дизамещенных мономеров. А. П.

58295. Реакции разветвления и образования привитых полимеров в случае поливинилбензоата. Сметс, Херторе (Branching and grafting reactions on polyvinylbenzoate. Smets G., Hertoghe A.), Makromolek. Chem., 1956, **17**, № 3, 189—200 (англ.; рез. франц.)

При полимеризации винилбензоата в р-ре бензола при 75° (инициатор — перекись бензоила) образуются сильно разветвленные полимеры, что, повидимому, связано с протеканием р-ции передачи цепи при взаимодействии радикала с фенильным ядром полимерной молекулы. Сопоставлением мол. весов поливинилбензоата (I) с мол. весами поливинилового спирта и поливинилацетата, полученных, соответственно, омылением и омылением с последующим ацетилированием I, показано, что боковые цепи присоединены к основной цепи сложноэфирными связями. Получены привитые сополимеры I с метилметакрилатом и винилацетатом; состав полимеров определен с помощью ИК-спектроскопии. Отмечается, что при прививочной полимеризации происходит деструкция I под действием свободных радикалов. А. П.

58296. Эмульсионная полимеризация бутадиена и стирола в присутствии сажи. I. Инициирование персульфатом. Марон, Фишер, Эслагер, Шарвади (Emulsion polymerization of butadiene and styrene in presence of carbon black. I. Persulfate initiation. Maron S. H., Fischer W., Ellslager W. M., Sarvadi G.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 29—38 (англ.; рез. нем. франц.)

Исследована полимеризация бутадиена (I) и I (71%) со стиролом в эмульсии в присутствии сажи при 50° (инициатор — $K_2S_2O_8$, эмульгатор в большинстве опытов Na-соли жирных к-т, регулятор — додецилмеркаптан). За 16 час. р-ция протекает на 50%, причем образуются полимеры, превосходящие по своим свойствам (легкость обработки, разрывное напряжение, относительное удлинение) обычные. Скорость полимеризации зависит от типа использованной сажи, метода приготовления дисперсии и от типа и кол-ва мыла и не зависит от присутствия молекулярного O_2. Отмечается, что даже «оптимальный» рецепт обладает двумя серьезными недостатками: при глубине превращения >50% скорость полимеризации очень мала и при глубине превращения >30% резко уменьшается стабильность сажи в латексе. А. П.

58297. Полимеризация стирола, катализируемая хлоруксусными кислотами. Браун, Матисон (The polymerisation of styrene catalysed by the chloracetic acids. Brown C. P., Mathieson A. R.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 154—164 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Скорость полимеризации V стирола (I) и α-метилстирола в присутствии моно-, ди- и трихлоруксусной к-ты в массе и в различных полярных р-рителях в отсутствие воздуха определялась по изменению вязкости р-ра и титрованием мономера и к-ты в ходе р-ции. Получены следующие результаты: в р-рителях с высокой диэлектрич. постоянной V мол. вес сильно возрастает. Энергия активации полимеризации I и II в массе и в р-ре $C_2H_2Cl_2$, C_6H_6, CH_3NO_2 в присутствии $ClCH_2COOH$ и $CHCl_2COOH$ равна 1—14 *ккал/моль*. При комнатной т-ре мол. веса полимеров в этих системах 2000—20 000, они возрастают с понижением т-ры. V пропорциональна конц-ии H_2O в системе (в отсутствие H_2O р-ция не идет), $(M)^2$, $(C)^2$ (M и C — конц-ии мономера и к-ты); в массе V пропорциональна $C^{3/2}$. Хиноны (Q) замедляют р-цию, V пропорциональна $[Q]^{1/2}$. К-та во всех случаях расходуется во время полимеризации. В полимере при помощи ИК-спектров обнаружены ди- и трихлорацетатные группы, удаляемые при гидролизе. Предложен катионный механизм. Резюме авторов.

58298. Структура неопрена. VIII. Влияние температуры полимеризации на свойства полимера. Мейнард, Мочел (The structure of neoprene. VIII. Effect of polymerization temperature on polymer properties. Maynard J. T., Mochel W. E.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 88, 227—234 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследованы физ. и хим. свойства полимеров, при-

готовленных полимеризацией хлоропрена (I) в эмульсиях при т-ре от —60 до +200°; результаты рассмотрены в свете полученных ранее (Сообщение VII, РЖХим, 1955, 34217) данных о влиянии т-ры полимеризации на строение полихлоропрена (содержание 1,4-, 1,2- и 3,4-конфигураций). Полимеры, полученные при т-рах <0° и состоящие главным образом из мономерных единиц конфигурации *транс*-1,4, высококристалличны, сравнительно устойчивы к действию УФ-света и лишь с трудом вулканизуются окисями металлов. Полимеры, приготовленные при 10—90°, содержат заметное кол-во 1,2-конфигураций (хлораллильных группировок) и являются типичными эластомерами, легко вулканизующимися окисями металлов,; термич. стабильность их понижается с повышением т-ры полимеризации. Полимеры, полученные при т-рах >100°, содержащие еще большее к-во 1,2-конфигураций, термически нестабильны; отмечается, что эти полимеры нерастворимы ни в каких р-рителях. Полимеры, полученные при катионной полимеризации I (катализатор $AlCl_3$, т-ра полимеризации от —100 до +20°) и представляющие собой каучукоподобные в-ва или твердые пластмассы (в зависимости от т-ры полимеризации и порядка смешения реагентов), химически нестабильны. Структура этих полимеров не выяснена. А. П.

58299. Совместные полимеры 2-метил-3-*н*-бутил-1,3-бутадиена и стирола. Марвел, Новак, Пассер, Тафт, Лабб (The copolymer of 2-methyl-3-*n*-butyl-1,3-butadiene and styrene. Marvel C. S., Nowak Robert M., Passer Moses, Taft W. K., Labbe B. G.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 51—57 (англ.; рез. франц., нем.)

Полимеризацией в эмульсии по стандартному рецепту (Frank R. L. и др., Ind. Eng. Chem., 1947, **39**, 887, 893) при 50° или по рецепту с гидроперекисью кумола (Troyan J. E., India Rubber World, 1949, **121**, 67) при 2,5° получены полимеры 2-метил-3-*н*-бутил-1,3-бутадиена (I), содержащие 97% конфигураций 1,4, для которых $[\eta] = 0{,}63—0{,}77$ (в бензоле), а также совместные полимеры I со стиролом (II). Вулканизаты из I—II (I 75%) по своим физ.-механич. свойствам практически не являются эластомерами. I синтезирован описанным ранее (Marvel C. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1506) методом исходя из 2-метил-3-*н*-бутил-1,3-бутандиола, который в настоящей работе был получен восстановлением диэтил-α-метил-α'-*н*-бутилсукцината (III) гидридом Li + Al; III получен этерификацией соответствующей к-ты этиловым спиртом в присутствии *n*-толуолсульфоновой к-ты. А. П.

58300. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 1. О сополимеризации винилкарбазола со сложными виниловыми эфирами. Ушаков С. Н., Николаев А. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 1, 83—91

Получены совместные полимеры винилкарбазола (I) с винилформиатом (II), винилпропионатом (III) и винилбутиратом (IV) при 100° и винилацетатом (V) при 65 и 100° (инициатор — перекись бензоила) и показано, что скорость совместной полимеризации уменьшается с увеличением длины цепочки кислотного остатка винилового эфира. Из данных о составе полученных полимеров рассчитаны константы совместной полимеризации r_1 (первая цифра) и r_2 при 100°: II—I 0,196, 4,22, III—I 0,076, 1,68, IV—I, 0,059, 1,28, V—I 0,152, 3,02; при 65° для системы V—I $r_1 = 0{,}126$, $r_2 = 2{,}68$. А. П.

58301. Алкилтиолакрилаты: их получение и полимеризация. Марвел, Джейкобс, Тафт, Лабб (Alkyl thiolacrylates: their preparation and polymerization. Marvel C. S., Jacobs S. L., Taft W. K., Labbe B. G.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 59—72 (англ.)

Метил- (I), этил-, *н*-бутил-, изобутил- и *трет*-бутилтиолакрилаты получены отщеплением брома от соответствующих эфиров α, β-дибромтиолпропионовой к-ты с помощью NaJ; эфиры готовились обработкой хлорангидрида α, β-дибромпропионовой к-ты меркаптанами. Показано, что полученные алкилтиолакрилаты хорошо полимеризуются по свободно-радикальному механизму (т-ра 70°, инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты), образуя прозрачные пластики, т-ра размягчения которых выше т-ры размягчения соответствующих полиакрилатов. Эти эфиры образуют совместные полимеры со стиролом, акрилонитрилом, винилацетатом, метилакрилатом, малеиновым ангидридом, винилизобутиловым эфиром и бутадиеном (II). Для системы I—II рассчитаны константы совместной полимеризации (70°) $r_1 = 0{,}20 \pm 0{,}05$, $r_2 = 0{,}35 \pm 0{,}01$. Физ.-механич. свойства вулканизатов из полимера I—II (18,1% I), полученного эмульсионной полимеризацией, практически не отличаются от соответствующих свойств вулканизатов из стандартного GR-S (23,5% стирола) (за исключением т-ры размягчения, которая выше у вулканизатов из полимера I—II). А. П.

58302. Исследования в области вулканизации. Бартон (Vulcanization studies. Barton Bernard C.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 559—562 (англ.; рез. франц., нем.)

При 100° в течение 64 час. вулканизовались смеси состава (в частях): каучук 100, ZnO 10, лауриновая к-та 10, 2-меркаптобензотиазол 2, различные дозировки S. В вулканизатах определялась органич. связанная и сульфидная S, из значений равновесного модуля по ур-нию Уолла рассчитывалось число поперечных связей. Число атомов связанной S, приходящееся на одну поперечную связь (предполагая, что вся связанная S входит в поперечные связи), близко к единице, т. е. в описанных условиях вулканизат содержит главным образом моносульфидные связи. Между значениями равновесного модуля и сульфидной серы наблюдается линейная зависимость. Вплоть до образования 80% поперечных связей на один элементарный акт поперечного сшивания приходится образование одной молекулы ZnS, т. е. в описанных условиях кол-во образовавшегося ZnS служит мерой структурирования, а не деструкции вулканизата (РЖХим, 1955, 15245). И. Т.

58303. Гелеобразование и распределение по молекулярным весам в случае высокомолекулярных полимеров. Чарлсби (Gel formation and molecular weight distribution in long-chain polymers. Charlesby A.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A222**, № 1151, 542—557 (англ.)

Выведено ур-ние, устанавливающее зависимость между кол-вом образовавшегося геля и числом поперечных связей q в полимере. При любом начальном распределении по мол. весам гелеобразование наступает при образовании одной поперечной связи на одну «средневесовую» молекулу. Форма кривой: содержание гель-фракции — q определяется величиной отношения Z-среднего мол. веса к средневесовому мол. весу M_w. Отмечается, что выведенное ур-ние позволяет установить характер распределения по мол. весам в исходном полимере. Выведены также ур-ния описывающие зависимость среднечисленного M_n, M_w и Z-среднего мол. весов полимера от величины q до точки геля и зависимость M_n и M_w от q для золь-фракции после точки геля. Показано, что выведенные ур-ния могут быть использованы для расчета мол. весов участков цепи между поперечными связями. А. П.

58304. Поглощение кислорода полиэтиленом при повышенных температурах. Вильсон (Oxygen uptake of polyethylene at elevated temperatures.

Wilson Joseph E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2201—2205 (англ.)

Изучены зависимости скорости поглощения O_2 полиэтиленом (I) при постоянном давлении (~1 *ат*) от т-ры и влияние антиоксиданта фенольного типа на окисление I. Для предотвращения диффузионного торможения р-ции 50 *мг* порошка I разделялись в реакционной трубке на 4 слоя стеклянной ватой; с обеих сторон трубки помещался порошок CaO для поглощения CO_2 и H_2O. После индукционного периода (ИП) р-ция протекает с постоянной скоростью, затем скорость уменьшается. В пределах 110—160° скорость р-ции после ИП увеличивается от 1,29 до 256 *мл* O_2 на 1 *г* полимера в час. Энергии активации в пределах ИП и после ИП равны соответственно 25 и 35 *ккал/моль*. ИП возрастает пропорционально кол-ву добавленного антиоксиданта, который, однако, не оказывает влияния на величину скорости р-ции после ИП. Т. Г.

58305. Пластикация каучука. II. Интерполимеризация натурального каучука и неопрена при холодном вальцевании. Анджир, Уотсон (Mastication of rubber. II. Interpolymerization of natural tubber and neoprene on cold milling. Angier D. J., Watson W. F.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 87, 129—140 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследованы состав и свойства (растворимость, способность к вулканизации под действием MgO, набухание) золь- и гель-фракций, образующихся при вальцевании смеси НК и неопрена при 30° в атмосфере N_2, и показано, что в ходе вальцевания происходит «сшивание» молекул НК и неопрена с образованием привитых и блочных сополимеров. Высказано предположение, что интерполимеризация происходит в результате рекомбинации свободных радикалов, образующихся при разрыве полимерных цепей. Указывается, что в процессах гелеобразования важную роль, повидимому, играет р-ция передачи цепи через α-метиленовый водородный атом НК. Часть I см. J. Polymer Sci., 1952, **9**, 229. А. П.

58306. Кинетика поликонденсации хлористого бензила, катализируемая $SnCl_4$. Валентайн, Уинтер (Kinetics of the polycondensation of benzyl chloride catalysed by stannic chloride. Valentine L., Winter R. W.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 95—109 (англ.; рез. франц., нем., итал.)

Скорость р-ции (*V*) поликонденсации хлористого бензила (I), катализируемая $SnCl_4$, измерялась по выделению HCl. Кривая зависимости глубины р-ции от времени полимеризации (*t*) имеет S-образный характер. До глубины превращения 10—70% р-ция 1-го порядка относительно HCl (C_6H_5 — CH_2Cl). Кривая зависимости *V* от конц-ии $SnCl_4$ (молярное соотношение I : $SnCl_4$ = =8 : 1, т-ра 0—70°) проходит через нерезкий максимум при 0,6—1,1 *M*, кривая зависимости индукционного периода от конц-ии $SnCl_4$ проходит через минимум при ~1,1*M*. Суммарная энергия активации равна 7,9 *ккал/моль*. Степень полимеризации *P* из вискозиметрич. данных 8—15 и возрастает с *t*, зависимость *P* от *t* отличается от обычно наблюдаемой при поликонденсации. Одна молекула $SnCl_4$ инициирует ~20 полимеризационных цепей, добавление во время р-ции I увеличивает ее скорость. Образующийся полимер растворим в I и содержит *n*-фениленовые связи и <1% антраценовых конечных групп (УФ-спектроскопия). По данным ИК-спектров полимер является полистильбеном; со $SnCl_4$ и другими катализаторами Фриделя — Крафтса дает красные соединения. С $AlCl_3$ и $FeCl_3$ I дает нерастворимые, разветвленные полимеры, содержащие антраценовые конечные группы (УФ-спектр). Резюме авторов.

58307. Синтез новых синтетических смол из диэпоксисоединений (диглицидиловых простых эфиров) и амидов кислот. Фурукава, Суда, Ода (ジエポオキシ化合物と酸アミドとよりの合成樹脂．古川清久，須田秀明，小田良平），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 2, 152—154 (япон.)

Получены смолы взаимодействием равномолярных кол-в амида к-ты (ацетамида (I), бензамида (II), амида *n*-толуолсульфокислоты (III), амида адипиновой к-ты (IV), N, N'-диметиламида адипиновой к-ты (V) и диглицидилового простого эфира [диглицидинового эфира этиленгликоля (VI), диглицидилового эфира гидрохинона (VII)], а также полимеризацией амида глицидилового эфира салициловой к-ты (VIII), при 150—160° в течение 15 час. в отсутствие катализатора. Дана качеств. оценка предполагаемой природы смол, изменений при нагревании и растворимости в некоторых р-рителях. Смолы из I и VI, IV и VI, V и VI, I и VII, II и VII и из V и VII нерастворимы и неплавки; смолы из II и VI, III и VI, IV и VII и из VIII — полутвердые, смола из III и VII термопластична, а смолы из IV и VI и из V и VI эластичны, как каучук. VIII синтезируют действием эпихлоргидрина на амид салициловой к-ты, растворенный в 10%-ном NaOH; на другой день получают кристаллы, т. пл. 215,8—217,8° (из воды). При перекристаллизации VIII из спирта получают 2,2-(2-окситриметилендиокси)-*бис*-бензамид, т. пл. 110—111°. Выход VIII повышен до 6% применением 60-кратного избытка эпихлоргидрина.

Chem. Abstr., 1955, **49**, 2111h. Katsuya Inouye.

58308. Масс-спектры продуктов термического распада полимеров. Брадт, Молер (Mass spectra of thermal degradation products of polymers. Bradt Paul, Mohler Fred L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 6, 323—327 (англ.)

Методом масс-спектрометрии изучен состав продуктов термич. распада полиметилена (I) (335—386°), поливинилхлорида (II) (127—389°), поли-*n*-ксилилена (III) (310°), состав тяжелой фракции продуктов распада НК (IV) и растворимой в бензоле низкомолекулярной фракции полифенила (V). Трубчатая печь для разложения или испарения с навеской полимера ≈1 *мг* помещалась непосредственно у ионизационной камеры масс-спектрометра и при повышении т-ры записывались масс-спектры. При распаде образуются: I — парафиновые, олефиновые и диолефиновые углеводороды до $C_{72}H_{96}$ (масса 684); II — до 300° HCl и немного бензола, выше 300° — различные углеводороды до C_{20}; III — молекулы, состоящие из 1—9 мономерных звеньев (ион $C_{27}H_{71}$ с массой 935). При испарении IV найдены молекулы, состоящие из 3—16 мономерных звеньев (ион $C_{80}H_{127}$ с массой 1087); V образует молекулы из 2—11 мономерных звеньев (ион $C_{66}H_{46}$ с массой 838). Нерастворимый полифенил полностью обугливается. Т. Г.

58309. О механизме радиационнохимической деструкции полимеров. Шапиро (Sur le mécanisme de la degradation radiochimique des polymeres. Chapiro Adolphe), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 3, 306—307 (франц.)

Предложена схема р-ций, протекающих при деструкции полимеров под действием ионизирующих излучений. В основу схемы положено предположение, что при радиолизе полимеров, содержащих четвертичный углеродный атом, происходит одновременный разрыв двух или трех связей С—С у этого атома с образованием би- или трирадикала, свободные валентности которого расположены у одного атома углерода. Высказано также предположение о том, что увеличение скорости деструкции полимеров при повышении т-ры связано с увеличением роли р-ции диспропорционирования полимерных радикалов. А. П.

58310. Изучение поливинилхлорида. III. Дегидрохлорирование поливинилхлорида нагреванием. И м о т о, О ц у (Studies on polyvinylchloride. III. On dehydrochlorination of polyvinylchloride by heating. I m o t o M i n o r u, O t s u T a k a y u k i), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 1, 124—128 (англ.)

Изучена зависимость скорости р-ции выделения HCl из поливинилхлорида, полученного полимеризацией в эмульсии, при 160—200° от мол. веса фракций и т-ры в атмосфере N_2, H_2 и O_2. С возрастанием мол. веса скорость р-ции падает, что связывается с большей реакционной способностью концов цепей в данной р-ции. Скорость выделения HCl из нефракционированного образца наибольшая; авторы полагают, что это вызвано влиянием загрязнений. Скорости р-ции в N_2 и H_2 не отличаются, в O_2 скорость больше и возрастает во времени, особенно при повышенных т-рах. Образцы, прогретые в O_2, имели более глубокую окраску (образование системы сопряженных двойных связей и карбонильных групп). Найденные из температурных зависимостей скоростей р-ций в N_2 и O_2 величины энергии активации равны соответственно 7300 и 11500 *ккал/моль*. Предложен механизм р-ции дегидрохлорирования в присутствии O_2. Из данных о пропорциональности кол-в образовавшейся нерастворимой фракции и дегидрохлорированного полимера, сделан вывод, что структурирование может происходить за счет р-ций образовавшихся в полимере двойных связей. Часть II, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Eng. Sec., 1951, **54**, 470. Т. Г.

58311. Образование поперечных связей в нитроцеллюлозе с помощью себацилдихлорида. Б у ш е, Ш а м п е т ь е (Pontage des nitrates de cellulose par le chlorure de sébacyle. B o u c h e z É m i l e, C h a m p e t i e r G e o r g e s), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 635—637 (франц.)

Неполностью нитрованные нитроцеллюлозы, содержащие OH-группы, образуют при обработке бифункциональными соединениями, напр. дихлоридами дикарбоновых к-т или диизоцианатами, поперечные связи. Для образования поперечных связей в нитроцеллюлозе ее обрабатывают в безводн. среде, напр. в бензине, сухим дихлоридом себациновой к-ты. По анализу почти 100% дихлорида расходуется на образование интер- и интрамолекулярных мостиков по OH-группам нитроцеллюлозы, и растворимость падает по мере образования подобных связей. В среде бензола на холоду дихлоридом этерифицируется 13% OH-групп, при кипении— 26% OH-групп. Одновременно падает растворимость нитроцеллюлозы в кипящем бензоле по ф-ле: $s = 3{,}87$ $(f - 6{,}20)$, где s — доля нерастворившейся нитроцеллюлозы, f — кол-во связанного дихлорида. Одновременно с образованием поперечных мостиков изменяется характеристичная вязкость $[\eta]$ и коэфф. k_1 в ур-нии Хаггинса. Величина k_1 может служить мерой образования поперечных мостиков между макромолекулами; k_1 возрастает от 0,38 для нитроцеллюлоз, не содержащих мостиков, до 0,58 для нитроцеллюлоз с максим. содержанием мостиков в проведенных опытах. При фракционировании полученных продуктов выделены нерастворимые фракции с $k_1 = 0{,}72$. А. П.

58312. Окисление нитробензолом лигниновых модельных соединений, древесины канадской ели и «нативного лигнина» канадской ели. П ь ю (Nitrobenzene oxidation of lignin model compounds, spruce wood and spruce «native lignin». P e w J o h n C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2831—2833 (англ.)

Изучение продуктов щел. окисления нитробензолом (**I**) древесины канадской ели (**II**), ее лигнина и «нативного» лигнина Брауна (**III**) и ряда модельных в-в установлено, что С — С-связь в орто-положении к фенольному OH («конденсированная структура») не является основным типом связи гваяцилпропановых единиц в **II**; имеется заметное кол-во связей типа дифенила (о чем свидетельствует выход дегидродиванилина (**IV**)). **II** и **III** очень сходны между собой. При окислении получены ванилин (**V**), ванилиновая к-та (**VI**), 5-формилванилин (**VII**), 5-карбоксиванилин (**VIII**), **IV** (перечисляются исходное в-во, выходы **V**, **VI**, **VII**, **VIII** и **IV** в %): **VIII**, 1,9, 0, 1,9, 85, 0; эугеновая к-та, 9,7, —, 0, 65, 0; 5-аллил-2-окси-3-метоксибензиловый спирт, 5,6, 0, 10,0 25 0; 5-аллил-2-окси-3-метокси-α-метилбензиловый спирт (**IX**), 3,3, 0, 7,2, 24, 0; 5-аллил-2-окси-3-метокси-α, α-диметилбензиловый спирт (**X**), 3,2, 0, 7,9, 17,0; 6-аллил-4-окси-3′, 4′, 8-триметоксифлаван (**XI**), 14,6 (вероятно, деметилированием вератрового альдегида (**XII**), —, 0,6, 14, 0 (кроме того, образовалось 13% **XII** и 2,5% вератровой к-ты); 6-аллил-4-окси-8-метоксифлаван (**XIII**), следы; 0; 0,6; 21; 0; дегидродиэвгенол, 0; 0; 0; 0,4; 69; дегидродиизоэвгенол, 22,6; 1,4; 0; 7,5, 0; дигидродегидродиизоэвгенол, 11,9; следы; 0; следы; 0; следы; 0; эвгенол, 73,1; 2,0; 0,3; 0; **II**, 25,8; 1,3; —; 0,6; 2,2; **II** (после выщелачивания в тех же условиях, что и окисление, но без **I**) 14,4; 0,5; —; 0,5; **III**, 25,1; 1,9; —; 0; 2,2. 10 *г* 5-аллил-2-окси-3-метоксиацетофенона (**XIV**) (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2855) в 50 *мл* спирта обрабатывают р-ром 1 *г* $NaBH_4$ в 50 *мл* спирта и получают сиропообразный **IX**. Из 0,3 моля CH_3MgJ и 0,1 моля **XIV** получают **X**, выход 19,7 *г*, т. пл. 67,5—69° (из *н*-C_6H_{14}). Сплав 0,1 моля **XIV** и 0,1 моля **XII** обрабатывают 50%-ным водн. KOH и получают 19 *г* 6-аллил-3′, 4′,8-триметоксифлаванона (**XV**), т. пл. 127,5—128,5° (из абс. сп.). Из маточной жидкости выделяют немного 5′-аллил-2′-окси-3,3′,4-триметоксихалкона, т. пл. 143—145°. Действием 2 *г* $NaBH_4$ в 100 *мл* спирта на р-р 20 *г* **XV** и 2 *г* H_3BO_3 в 500 *мл* спирта синтезируют 17,5 *г* **XI**, т. пл. 158—159° (из сп.). Из 0,08 моля **XIV**, 0,08 моля C_6H_5CHO и 80 *мл* 50%-ного KOH при 60° получают 9 *г* 5′-аллил-2′-окси-3-метоксихалкона (**XVI**), т. пл. 93—95° (из сп.). 12 *г* **XVI** в 600 *мл* спирта при кипячении с 360 *мл* 3%-ной HCl (к-ты) превращаются в 10 *г* 6-аллил-8-метоксифлаванона (**XVII**), т. пл. 98,5—99,5° (из сп.). Действием 1 *г* $NaBH_4$ в 40 *мл* спирта на 10 *г* **XVII** и 1 *г* H_3BO_3 в 200 *мл* спирта получают **XIII**, выход 9,2 *г*, т. пл. 126—127° (из водн. сп.). Окисление при помощи **I** проводят в стальном автоклаве по известной методике (Leopold B., Acta chem. scand., 1950, **4**, 1523); методика разделения продуктов р-ции несколько изменена. В. З.

58313. О гидратации картофельного крахмала. Й о в а н о в и ч (Sur l'hydratation de l'amidon de pomme de terre. Y o v a n o v i t c h O l g a), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 4, 429—431 (франц.)

Ранее описанным методом (C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 837), показано, что в тройной системе картофельный крахмал (**I**) — вода— $Na_2S_2O_3$ (**II**), при различных конц-иях **II**, образуются соответственно гидраты **I**: ниже 100 *г/л* — $(C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O)_n$, при 110—390 *г/л*— $(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O)_n$. Л. П.

58314. Изучение термического распада целлюлозы. П а к о, С о р е (Contribution a l'etude de la décomposition thermique de la cellulose. P a c a u l t A d o l p h e, S a u r e t G e o r g e s), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 304—307 (франц.; рез. англ., итал., нем.)

Изучен процесс распада молекул целлюлозы в зависимости от условий обработки. Применено два метода: 1) грубый метод, расщепление под действием небольшой электрич. дуги, в результате которого целлюлоза почти полностью превращается в газы, состав которых близок к следующему: CO_2 13%; CO 33%; H_2 46%; CH_4 8%.

2) Тонкий метод, аналогичный перегонке, превращающий целлюлозу главным образом в сахар. Ю. Л.

58315 К. **Теория и кинетика поликонденсации. Шванер** (A polikondenzáció elmélete és kinetikája. Schwaner Károly. Budapest, Felsöokt. Jegyzetell. soksz. 1953, 188 l. 20. ft.) (венг.)

58316 К. **Полиреакции. Веселый** (Polyreakce. Veselý Karel. Praha, SNTL, 1955, **226** [2] str., il., 28, 60 Kčs) (чеш.)

58317 Д. **Термодинамика растворов полимеров. Тер-Минассян** (Thermodynamique des solutions de polymeres. Ter Minassian Léon. These, Sci. ing. Paris, 1954, Dactylogr.), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 161 (франц.)

58318 Д. **Экспериментальное исследование термодинамики набухания высокополимеров в зависимости от структуры бинарных смесей. Комаров В. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., АН БССР, Минск, 1955

58319 Д. **Явления перехода в макрополимерах. Переходы второго рода и явления кристаллизации. Кост** (Phénomenes de transition dans les macropolymères. Transition dite de second ordre et phénomènes de cristallisation (Resume de la these). Coste Jean), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 3, 450—451 (франц.)

58320 Д. **Реакции сеткообразования в полиакрилнитриле и его сополимеризатах. Рейнхардт** (Vernetzungsreaktionen beim Polyacrylnitril und dessen Copolymerisaten. Reinhardt Heinz. Diss. Techn. H. Dresden, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1591 (нем.)

58321 Д. **Образование и свойства полимеров и смешанных полимеров винилпирролидонов и, в частности, ограниченно набухающих систем. Шмидт** (Bildung und Eigenschaften von Polymerisation und Mischpolymerisation des N-Vinylpyrrolidons unter besonderer Berücksichtigung begrenzt quellbarer Systemes. Schmidt Anna. Diss. phil., Wien, 1954, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 13, 15 (нем.)

58322 Д. **Исследование полисахаридов, содержащих хондрозамин. Дейвидсон** (Studies on chondrosamine — containing polysaccharides. Davidson Eugene Abraham. Doct. diss., Columbia Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 959—960 (англ.)

Доказывается структура хондрозина, впервые полученного в кристаллич. форме из хрящей, и сравниваются свойства сернокислого хондроитина из хиалина хрящей и из полисахаридов сердечных клапанов, кожи, сухожилий и рогов. И. М.

См. **также разделы** *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты**: Физ. св-ва высокополимеров 57257. Синтезы высокомол. в-в 59261, 59268, 59269, 59285, 59301, 59498, 59821, 59931, 59933. Период. высокомол. в-ва 17286Бх, 17384Бх.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

58323. **Успехи в области неорганического количественного анализа. Кодама** (無機定量分析の進歩. 1952～1954 年の文獻紹介 . 小玉數信), 化學の領域, Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 8, 36—41 (япон.)

Обзор. работ за 1952—1954 гг. А. Б.

58324. **Титрование в неводных растворах. Уорнер, Хаскелл** (Titrations in nonaqueous solutions. Warner Benjamin R., Haskell Weston W.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 4, 770—771 (англ.)

Для определения присутствующих в табачном дыме оснований и к-т с константами диссоциации порядка 10^{-5} применены соответственно методы титрования в среде лед. CH_3COOH с добавкой или без добавки циклогексана, при помощи 0,005 н. р-ра $HClO_4$ в лед. CH_3COOH, со стеклянным (Бекмана, № 290) и Hg_2Cl_2 (Бекман, № 270), электродами, с мостиком из лед. CH_3COOH и в среде бутиламина, при помощи 0,0282 *M* р-ра CH_3ONa в 10%-ном р-ре CH_3OH в C_6H_6, со стеклянным и Sb-электродами (с очищаемым наждаком Sb-стержнем). Присутствие оснований и к-т с константами диссоциации порядка 10^{-9} не мешает. Т. Л.

58325. **Хроматография и открытие некоторых замещенных гидантоинов. Винь, Фондаре** (Chromatographie et détection de certaines hydantoïnes substituées. Vigne Jacques Paul, Fondarai Joseph), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 124—125 (франц.)

Изучено хроматографич. разделение фенил-5-этил-5'-(**I**), метил-3-фенил-5-этил-5'- (**II**), дифенил-5,5'-(**III**) и метил-3-дифенил-5,5'-гидантоинов (**IV**) на бумаге в восходящем потоке, с применением в качестве р-рителей: A) C_4H_9OH, насыщ. 1 н. HCl; B) C_4H_9OH, насыщ. 4 н. NH_4OH; C) смеси пентан-пиридин (100 : 1), насыщ. бензиловым спиртом и водой и D) смеси гексан-пиридин (100 : 1), насыщ. бензиловым спиртом и водой. R_f при употреблении A для **I**, **II**, **III**, **IV** соответственно 0,85; —; —; —; B 0,87; 1; 0,90; 1; C 0,13; 0,75; 0; 0; D 0,05; 0,80; —; —. В. А.

58326. **Хроматографическое разделение на бумаге хлорида аммония, гидразина, гидроксиламина, фенилгидразина и фенилгидроксиламина. Поллард, Банистер** (The paper chromatographic separation of ammonium chloride, hydrazine, hydroxylamine, phenylhydrazine and phenylhydroxylamine. Pollard F. H., Banister A. J.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 1, 70—73 (англ.; рез. нем., франц.)

Для хроматографич. разделения на бумаге NH_4Cl (**I**), N_2H_4 (**II**), NH_2OH (**III**), $C_6H_5NHNH_2$ (**IV**), C_6H_5NHOH (**V**) используют в качестве р-рителя смесь из 50 ч. этилового эфира, 30 ч. CH_3OH, 15 ч. воды и 4 ч. конц. HCl. Для полного разделения **II**, **III**, **IV**, **V**, фронт р-рителя должен переместиться на 15 *см*, а для отделения **I** от **III** — на 25—30 *см*. R_f для $NH_2CONHNH_2$, **II** **I**, **III**, **IV** и **V** соответственно 0,22; 0,23; 0,36; 0,42; 0,65; 0,81 (0,95). Описано явление «двойного пятна», которое зависит от расстояния между линией старта и уровнем р-рителя. Д. К.

58327. **Хроматография на бумаге уроновых кислот. Эдингтон, Персивал** (Paper chromatography of uronic acids. Edington R. A., Percival Elizabeth), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3554—3555 (англ.)

Приведена сводка величин R_G (R_f, отнесенные к R_f

тетраметилглюкозы) уроновых к-т и их эфиров, измеренных при 21° с р-рителями: $C_4H_9OH—HCOOH—H_2O$ (500 : 115 : 385) (I), $C_4H_9OH — CH_3COOH — H_2O$ (40 : 10 : 50) (II) и окраска пятен, образующихся соответственно при опрыскивании хроматограмм оксалатом анилина и хлоргидратом *n*-анизидина. *d*-галактуроновая к-та: 0,03, 0,15, коричневая, коричневая; *d*-маннуроновая к-та: 0,05, 0,16, коричневая, коричневая; *d*-маннуроногалактон: 0,13, 0,29, коричневая, коричневая; 2-О-метил-*d*-галактуроновая к-та: 0,20, 0,22, оранжево-красная, красно-пурпурная; *d*-глюкуронолактон: 0,21, 0,37, коричневая, коричневая; 4-О-метил-*d*-маннуроновая к-та: 0,25, 0,29, красно-коричневая, красно-коричневая; 3,4-ди-О-метил-*d*-галактуроновая к-та: 0,43, 0,46, красно-коричневая, красно-коричневая; 2, 3-ди-О-метил-*d*-глюкуроновая к-та: 0,47, 0,56, оранжево-красная, красно-пурпурная; 2,3,4-три-О-метил-*d*-галактуроновая к-та: 0,63, 0,61, оранжево-красная, красно-пурпурная; 2,3,4-три-О-метил-*d*-маннуроновая к-та; 0,79, 0,80, оранжево-красная, красно-пурпурная; 2,3,4-три-О-метил-*d*-глюкуроновая к-та: 0,84, 0,84, оранжево-красная, красно-пурпурная. Метилгликозидуроновые к-ты перед хроматографированием гидролизуют (24 часа) с 1 н. H_2SO_4 при 100° с последующей нейтр-цией $BaCO_3$, фильтрованием и деионизацией на катионите амберлит IR-100-H. Колебания в значениях R_f при р-рителе I 3%, при р-рителе II 6%. Р-ритель I более подвижен, дает лучшее разделение, менее склонен к образованию пятен неправильной формы и хвостов. А. Г.

58328. Приложение бумажно-хроматографических методов анализа к геохимическим изысканиям. Х а н т, Н о р т, У э л с (Application of paper-chromatographic methods of analysis to geochemical prospecting. H u n t E. C., N o r t h A. A., W e l l s R. A.), Analyst, 1955, **80**, № 948, 172—194 (англ.)

Способ подготовки образца почвы (ОП) (—80 меш) зависит от определяемых элементов. При определении Cu, Co и Ni ОП сплавляют с $KHSO_4$, затем обрабатывают смесью разб. HCl и HNO_3. При определении Nb и Ta ОП (или твердый остаток от определения Cu, Co, Ni) обрабатывают 40%-ной HF, выпаривают досуха и снова обрабатывают разб. HF. При определении Pb ОП обрабатывают при нагревании на водяной бане разб. HNO_3. При определении U ОП обрабатывают в Pt-чашке смесью HNO_3 и HF, выпаривают досуха, затем обрабатывают разб. HNO_3. Аликвотные части прозрачных р-ров (0,01—0,05 *мл*) наносят на лист бумаги ватман № 1 (21,3×11 *см*) с 11 поперечными прорезями (3 *мм*×9 *см*), образующими 12 полос (1,5 *см* шириной), соединенных между собой вверху и внизу. После нанесения ряда стандартных и исследуемых р-ров (≤5γ Cu, Co, Ni,≤8γ Nb_2O_5, ≤10γ Ta_2O_5, ≤25γPb и ≤20γ U в пробе) у основания полос лист бумаги свертывают в форме цилиндра, помещают в стакан, на дно которого налит соответствующий р-ритель, закрывают стакан чашкой Петри и хроматографируют по восходящему методу до тех пор, пока фронт р-рителя не продвинется на 9*см* (10—40мин.). Р-рителями служат: для Cu, Co, Ni — HCl (уд. в. 1,18)-H_2O-этилметилкетон (15 : 10 : 75), для Nb — этилметилкетон-40%-ная HF (85 : 15), для Ta— 40%-ная HF-H_2O-этилметилкетон (2 : 8 : 90), для Pb — HCl (уд. в. 1,18)-CH_3OH (1 : 19) и для U — HNO_3 (уд. в. 1,42)-H_2O-этилацетат (2 : 1 : 17). Для опрыскивания применяют соответственно 0,1%-ный водн. спирт. р-р рубеановодородной к-ты, 2%-ный р-р галловой к-ты, 0,05%-ный водно-пиридиновый р-р хинализарина, 0,02%-ный водно-ацетоновый (забуференный CH_3COONH_4) р-р дитизона и 5%-ный р-р $K_4Fe(CN)_6$. Описанным методом открывают $2\cdot10^{-3}$ % Cu, Co, Ni, $4\cdot10^{-4}$ % Nb и Ta, $1\cdot10^{-3}$ % Pb и $2\cdot10^{-4}$% U.

Колич. определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски полос исследуемых и стандартных р-ров. А. Г.

58329. Применение инфракрасного облучения для обнаружения бесцветных веществ на хроматограммах на бумаге. К а л к в а р ф, Ф р о с т (Use of infrared radiation for detection of colorless substances on paper chromatograms. K a l k w a r f D o n a l d R., F r o s t A r t h u r A.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 1, 191—195 (англ.)

Обнаружение бесцветных в-в и разделенных компонентов смеси на хроматограммах производят при облучении ИК-лучами. Проявленную хроматограмму (2××30 *см*) и полоску чистой бумаги (светопоглощение определяют спектрофотометром Бекмана IR-2) протягивают (с одинаковой скоростью) через 2 стальных направляющих приспособления с 2 отверстиями между нагревателем и детектором (болометр типа термистора, заключенный в металлический кожух с окошком из AgCl + + Ag_2S). Между направляющими устройствами и детектором расположен вращающийся диск с прорезями. Амплитуда интенсивности пульсирующего излучения равна разности интенсивностей излучений за счет двух полосок бумаги. Переменный электрич. сигнал усиливается и регистрируется. Прибор измеряет разность интенсивностей излучения испытуемого и контрольного образцов. Метод проверен на лимонной к-те, яблочной к-те, мальтозе, $H_2C_2O_4$ и т. д. Л. Ч.

58330. Хроматографический анализ. К и м Е н С у (크로마도그라프 분석 김영수) 과학과기술, Квахак ка кисуль, 1955, № 11, 53—59 (кор.)
Обзор. А. Б.

58331. Применение ионообменников в аналитической химии. И н ц е д и (Ioncserélök alkalmazása az analitikai kémiában. I n c z é d y J á n o s), Magyar kémik lapja, 1954, 9, № 12, 365—369 (венг.)
Озор. Библ. 23 назв. А. Б.

58332. Одноцветные кислотно-щелочные индикаторы. М и х а й л о в Г. И. (單色酸碱指示劑. Михайлов Г. И.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 10, 480—483 (кит.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 29102. А. Б.

58333. Применение тетрафенилборнатрия в аналитической химии. Определение калия, аммония и азотсодержащих оснований. М у к о я м а (Sodium Tetraphenylboron の分析化學への應用．カリウム，アンモニウム及び含チッ素有機化合物等の分析. 向山朝之），化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 2,103—111 (япон.)
Обзор. А. Б.

58334. Метапериодат калия как реактив в объемном анализе. Часть VI. Бромометрический метод. П о л, С и н г (Potassium metaperiodate as a volumetric reagent. Part VI. Bromometric method. P a u l R a m C h a n d, S i n g h A p a r), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 736—738 (англ.)

К навеске анализируемого в-ва ($K(SbO)C_4H_4O_6\times\times{}^1/_2H_2O$, $FeSO_4$, KCN, $Na_2S_2O_3$, KSCN, H_2SO_3, $Na_2S_4O_6$ или $SnCl_2$) прибавляют 30—40 *мл* воды, 1 *г* KBr и 20 *мл* HCl 1 : 1, известный избыток 0,1 н. метапериодата калия (30—40 *мл*), закрывают сосуд и оставляют стоять на 5—10 мин. в холодной воде до полного окисления. Затем смесь титруют стандартным р-ром As_2O_3 в присутствии крахмала, добавляя его порциями по 0,5—1 *мл*, пока р-р не станет темнобурым, добавляют 10 *мл* 0,5 н. KCN и оставляют до появления голубого окрашивания, титруют очень медленно при непрерывном перемешивании 0,1 н. р-ром метапериодата калия до исчезновения голубого окрашивания. При определении $K_4Fe(CN)_6$ избыток Br_2 титруют немедленно стандартным р-ром As_2O_3. Часть V, РЖХим, 1954, 43458. В. С.

58335. **Хлорамин-В как реактив для объемного определения металлов. С и н г х** (Chloramine-B as a volumetric. reagent Determination of metals. S i n g h A p a r), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 473—478 (англ.)

Показано, что с помощью хлорамина-В (I) можно с большой точностью определять Cu, Hg, Zn, Cd и Bi. Во всех случаях определение сводится к осаждению элемента, обработке осадка JCl, JCN или JBr с последующим окислением выделившегося J_2 стандартным р-ром I в присутствии конц. HCl, HCN или насыщ. р-ра KBr соответственно. Предложено выделять элементы в форме: $Cu_2(SCN)_2$ или $Cu[Hg(SCN)_4]$ для Cu, Hg_2Cl_2 или $Hg[Zn(SCN)_4]$ для Hg, $Zn[Hg(SCN)_4]$ для Zn, $(C_{13}H_9N_2)H_2(CdJ_4)$ или 8-оксихинолината Cd для Cd и 8-оксихинолината Bi или $(C_9H_7ON)H_2(BiJ_4)$ для Bi. В. М.

58336. **О применении хлорамина Т в качественном анализе. М а л е е в а Е. Г.,** Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 6, 380—381

Раствор хлорамина Т может применяться в качеств. анализе взамен хлорной воды, при окислении Cr(3+) до CrO_4^{2-} в щел. среде, окислении Mn(2+) до Mn(4+) в щел. среде, при окислении Fe(2+) до Fe(3+) в щел. среде, для растворения NiS и CoS. В. С.

58337. **Взаимодействие тиоамидов с ионами металлов и их аналитическое применение: дитиобиурет и тиоаммелин. Б а н д ь о п а д х а я й (Б а н е р д ж и)** (Interaction of thioamides with metallic ions and their analytical applications: dithiobiuret and thioammeline. B a n d y o p a d h a y a y (B e n e r j e a) D e b e a b r a t a), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 10, 651—654 (англ.)

Дитиобиурет (I) и тиоаммелин (II) образуют с металлами группы H_2S окрашенные осадки. Осадки с I неустойчивы и переходят в сульфиды. I восстанавливает $AgNO_3$. I и II количественно осаждают Cu при pH 3,0—3,5, в то время как Cd, Zn, Ni не осаждаются. Осадок, содержащий Cu, разрушают смесью HNO_3 и H_2SO_4 и Cu определяют иодометрически. Используют 1%-ные р-ры I и II в 0,2 н. HCl; pH устанавливают добавлением KOH. Cu количественно отделяют от 2-кратного кол-ва Cd (погрешность для Cu 0 *мг*, для Cd от —1,06 до +0,07 *мг*); погрешность для Cu в присутствии 6-кратного кол-ва Zn и в присутствии 3-кратного кол-ва Ni того же порядка. Описаны некоторые качеств. р-ции. Д. К.

58338. **Гидрохинон в качестве нового редуктометрического реактива. С и м о н, З ы к а** (Hydrochinon jako nové reduktometrické činidlo. S i m o n V l a d i m í r, Z ý k a J a r o s l a v), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1646—1655 (чеш.)

В качестве нового редуктометрич. реактива предложен гидрохинон (I), восстанавливающий ряд соединений, окисляясь до хинона. Водн. р-ры I сравнительно устойчивы; для установки титра употребляют р-р $K_2Cr_2O_7$, в качестве индикатора — дифениламин (II). Изучены условия определения свободных галоидов, активного Cl, BrO_3^-, JO_3^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^-, Ce^{4+} и Au^{3+}. При определении J_2 титруют при pH 6—8 (J_2 мгновенно восстанавливается до J^-). К титруемым р-рам прибавляют 2*г* $NaHCO_3$ на 50 *мл*. 0,1 н. и 0,01 н. р-ры J_2 титруют р-рами I с крахмалом в качестве индикатора. Более разб. р-ры J_2 титруют потенциометрически. При титровании 10γ J_2 0,001 н. р-ром I *Δмв/Δмл* в конечной точке (КТ) достигает 4670. При определении Br_2 в сильнокислых р-рах наряду с окислением I происходит бромирование; в слабокислых р-рах Br_2 не восстанавливается или р-ция протекает медленно. При потенциометрич. титровании 25 *мл* р-ра Br_2, содержащего 1—3% HCl или 20% H_2SO_4, результаты количественные. Для определения Cl_2 титруют потенциометрически. Возможно определение Cl_2 в воде и определение активности Cl в гипохлоритах и хлорамине Т. Титруемые р-ры содержат 20% H_2SO_4 или 15% HCl. При применении 0,0001 н. р-ра I выполнимо определение 0,1 γ Cl в 20 *мл*. I восстанавливает BrO_3^- до Br^-; титруют потенциометрически. JO_3^- в среде H_2SO_4 восстанавливается до J_2. При определении $Fe(CN)_6^{3-}$ в качестве визуального индикатора используют ферроин. Титруют 0,1 н. и 0,01 н. р-ры (20—30 *мл*), содержащие 50% H_2SO_4. В КТ наблюдается резкий переход синей окраски в красную. Au^{3+} взаимодействует с I в слабокислой, нейтр. или щел. средах при повышенной т-ре с образованием колл. Au. Титруют потенциометрически приблизительно 20 *мл* р-ра Au^{3+} ($AuCl_3$) (pH 6) при ~80°. При применении 0,0001 н. р-ра I определяют ≥40γ Au в 20 *мл*, *Δмв/Δмл* в КТ составляет 3750. Не мешает даже большой избыток Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Pb^{2+}. В присутствии Pd^{2+} результаты завышены. Fe^{3+} маскируют NaF. В сильнокислой среде $Cr_2O_7^{2-}$ восстанавливается I при 18—20° до Cr^{3+}. Титруют в среде 20%-ной H_2SO_4 или 15%-ной HCl с визуальной индикацией (II) или потенциометрически. Визуально определяют ≥0,5 *мг* Cr, потенциометрически с 0,01 н. р-ром I ≥50γ Cr. Определению не мешает даже большой избыток Ni, Co, Mn, Pb, Se, Ti, W, Cu, Zn, Cd, Al, Mg и др. Fe^{3+} в указанных условиях не восстанавливается. Лишь при большом кол-ве Fe^{3+} ($FeCl_3$) при визуальном титровании необходима добавка H_3PO_4. Ce^{4+} и VO_3^- мешают; Ce маскируют F^-. VO_3^- восстанавливается I в кислой среде до VO^{2+}. Визуально определяют ≥2,5 *мг* V, потенциометрически 50 γV; *Δтв/Δмл* в КТ достигает 3000. Fe^{3+} не мешает. Для определения Ce^{4+} титруют в среде 20%-ной H_2SO_4, визуально с II или III ферроином или потенциометрически; *Δмв/Δмл* в КТ достигает 3200. Мешают V(5+) и Cr(6+). Описанные методики проверены определением V и Cr в стали. К. К.

58339. **Фотоэлектрические измерения интенсивностей линий при эмиссионном спектральном анализе. К р е м п л ь, Д о р ш, П ф у н д т** (Erfahrungen mit lichtelektrischen Messungen von Linienintensitäten bei der Emissionsspektralanalyse. K r e m p l H a n s, D o r s c h D i e t e r, P f u n d t H e i m a r), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 1, 16—20 (нем.)

В спектрографе Q-24 кассета заменена устройством, содержащим две выходные щели с фотоумножителями 1P28RCA. Интенсивности линий оценивались по отношениям напряжений на конденсаторах, заряжаемых фототоками. Спектр возбуждался искрообразователем Фейснера (12 *кв*, 9000 *пф*, 80 *µгн*); межэлектродный промежуток 2 *мм*. Входная щель, шириной 8 *µ*, освещалась 3-линзовой системой; выходная щель 50 *µ*. Относительное отверстие камеры спектрографа 1 : 20; время зарядки конденсаторов ~15 сек.; токи зарядки от $3 \cdot 10^{-8}$ *а*. Приведены 19 градуировочных кривых для определения восьми элементов в дуралюмине и пяти в стали. Продолжительность анализа на 5 элементов ~5 мин. Фотометрич. погрешность установки 0,5%. Средняя погрешность определения Fe в Al 1—2% при возбуждении спектра искрой и 3% при возбуждении спектра обрывной дугой переменного тока. На примере определения Ti в Al показано, что сдвиг градуировочного графика по оси интенсивностей, от погрешностей в установке выходных щелей, составляет 0,02. Н. С.

58340. **Увеличение точности спектрального анализа сталей при употреблении высоковольтной искры с электронным управлением. Б а р д о ц, В а р ш а н ь и**

(Increase of precision in spectrochemical analysis of steels using electronically controled high-voltage spark source. B a r d ó c z A., V a r s á n y i F.), Acta techn. Acad. sci hung., 1955, 13, № 3-4, 409—420 (англ.; рез. русс., нем., франц.)

Сравнивается воспроизводимость анализа сталей при возбуждении спектра тремя генераторами высоковольтной искры: с синхронным прерывателем по Фейснеру (I), с двумя неподвижными вспомогательными искровыми промежутками и электронным управлением при 50 искрах в 1 сек. (II), то же при 100 искрах в 1 сек. (III). Во всех трех источниках света конденсатор емк. 10000 *пкф* заряжался до 21000 *в*, индуктивность и сопротивление в разрядный контур не включались. Спектры фотографируют автоколлимационным спектрографом Е-478 в области 2466—3540 А при ширине щели 30 μ. Предварительное обыскривание 1 мин., пластинки Agfa Blau Extrahart. Образцы в форме стержней диам. 13 *мм* затачивают на плоскость и включают катодом при употреблении II и III. Верхними электродами служат угольные стержни диам. 6 *мм*, заточенные либо на усеченный конус с площадкой диам. 3 *мм*, либо на острие под углом 30°. Межэлектродный промежуток 3 *мм*. Исследовано поведение 24 аналитич. линий и выбраны следующие пары, давшие лучшую воспроизводимость: Si 2881,6/Fe 2929,0—0,2—0,8%; Mn 2933,1/Fe 2929,0—0,2—1,4%; Cu 3274,0/Fe 3277,3—0,1—0,5%; Cr 2677,2/Fe 2689,2—0,04—2%; Ni 3414,8/Fe 3417,8—0,5—5%; Mo 2816,2/Fe 2828,6—0,2—1,4%; V 3093,1/Fe 3009,6—0,03—0,6%. Приведены градуировочные графики для всех элементов при возбуждении спектров генератором III. Наклон их очень близок к единице, несколько меньше наклон у кремния; для генератора III наименьшая ошибка по всем элементам получена при заостренных верхних электродах. (1,7—1,8%); притупление угольного электрода на плоскость увеличивает погрешность до 2,7%. Для генератора II как с острым, так и с притупленным электродом погрешность равна 2,9%. Для генератора I погрешность 2,9% при заточке электрода на острие и 3,8% для притупленного электрода. Ошибки для отдельных элементов для III находятся в пределах от 1,1 до 2,0%, а для I — от 2,9 до 5,5%. Н. С.

58341. **Влияние посторонних элементов при полуколичественном спектральном анализе по Гарвею. Г о л о б, Х о д ж** (Extraneous element effects as shown by data from Harvey's semi-quantitative spectrographic analysis. **G o l o b** H e l e n R., H o p g e E d w i n S.), Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 4, 170 (англ.)

По данным Гарвея проведено разграничение большого числа спектральных линий 35 элементов по характеру изменения их чувствительности в присутствии третьих элементов. Линии разбиты на 4 группы: 1 — линии, не меняющие чувствительности или меняющие ее незначительно; 2 — линии, чувствительность которых повышается более чем в 2 раза; 3 — линии, чувствительность которых понижается более чем в 2 раза, и 4 — линии, имеющие наложения. Сделан вывод, что наиболее благоприятными в качестве основы являются элементы I и II периодов, кроме Be, Mg и Ca и, наоборот, неблагоприятны элементы с высокой т-рой кипения (W, Nb и др.). В. Б.

58342. **О некоторых источниках ошибок при микрофотометрировании. Е д н е р а л Т. Б.,** Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 587—590

Изучено влияние рассеяния света вблизи фотометрируемой линии на ход калибровочной кривой и на результаты спектрального анализа. Установлено, что кол-во рассеянного света различно для разных приборов (МФ-2, МФ-1, новая и старая модели фотометра Цейсса, регистрирующий микрофотометр Кека) и уменьшается с уменьшением ширины освещенной площадки. Наибольшее кол-во рассеянного света дают участки, непосредственно прилегающие к фотометрируемому. Фотометрированием пластинки со спектрами трех эталонов, снятыми при трех разных зазорах между нижними шторками микрофотометра МФ-1, показано, что чем больше освещенная площадка, тем меньше наклон калибровочной кривой; значения ΔS не изменяются, когда они близки к нулю. Опытами с фотометром Цейсса новой конструкции показано, что разность почернений изменяется с изменением абс. почернения линий и с шириной крыльев фотометрируемой линии (в фотометре МФ-2 интенсивность рассеянного света невелика и влияние почернений крыльев линий не обнаружено). Ход характеристич. кривой эмульсии (пластинки НИКФИ, тип II) изменяется в верхней части при большом относительном кол-ве рассеянного света. При употреблении в МФ-2 дополнительных серых фильтров с пропускаемостью ~7% кривая стала прямолинейной на участке бо́льших почернений. Т. Л.

58343. **Номограмма для пламеннофотометрических измерений. Ш е л и н с к и й** (Vorschlag für ein Nomogramm sur Auswertung flammenfotometrischer Messungen. S c h e l i n s k i S i e g f r i e d), Silikattechnik, 1956, **7**, № 2, 57 (нем.; рез. англ., русс.)

Предложен способ построения номограммы для определения кон-ции исследуемых р-ров с помощью пламеннофотометрич. измерений. Применение номограммы значительно ускоряет анализ. В. Б.

58344. **Пламенные спектры. I. Обычные металлы. В а т а н а б е, К е н д а л л** (Flame spectrograms: I. Common metals. W a t a n a b e H i d e o, K e n d a l l K e n n e t h K. Jr). Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 3, 132—140 (англ.)

Пламенная спектрофотометрия позволяет проводить качеств. и колич. анализы в-в более, чем на 50 элементов с точностью ±1%. Чувствительность определения для 30 элементов равна не менее 10^{-4}%. Простота распыления р-ра в пламя и прямая регистрация интенсивности на фотоприемнике обеспечивают высокую скорость анализа. При анализе сложных образцов на несколько элементов предпочтительно использовать запись эмиссии пламени в определенном диапазоне на монохроматоре. Приведены пламенные спектрограммы для 18 чистых элементов в области 1100—320 *mμ* (Al, Ba Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Ni, Mn, K, Rb, Ag, Na, Sr) и для Mg в области 540—283 *mμ*. Большинство спектрограмм показывает полосы H_2O между 900 и 1050 mμ; значительные полосы OH в области 320—330 *mμ* и слабые полосы OH между 342—355 *mμ*. Спектры возбуждались в пламени водородно-кислородной горелки. В качестве приемника использован фотоэлемент, чувствительный к красной области (1100—700 *mμ*), и фотоумножитель I P28 в области 700—320 *mμ*. Применен монохроматор Бекмана, модель DU, приспособление для записи показаний фотоумножителя по длинам волн (SERA) и самописец (Brown Recorder). Приведенные спектрограммы могут служить для интерпретации спектров образцов, анализа возможных наложений, идентификации полос и установления конц-ий. Б. Л.

58345. **Пламенная фотометрия. (I) и (II). И с и д а, Ф у д з и с и р о** (Flame Photometry. I. II. I s h i d a R y o h e i, F u j i s h i r o J o s h i m a s a), 化學の領域, Кагаку-но рёйки, J. Japan chem., 1954, **8**, № 3, 27—37, 66; № 4, 37—41 (япон.)

Обзор. Библ. 61 назв. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 15604. Sinitiro Kawamura.

58346. **Современные аспекты пламенной фотометрии. О я г и** (炎光分光分析の現況．大八木義彦) 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 3, 179—187 (япон.)

Обзор. А. Б.

58347. Флуорометрия в органическом анализе. Т а б а т а (螢光分析．太幡利一)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 1, 47—53 (япон.)
Обзор. А. Б.

58348. Флуорометрия в неорганическом анализе. Г о т о (無機螢光分析法.後藤秀弘),分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 1, 43—47 (япон.)
Обзор. А. Б.

58349. Применение спектрофотометра для измерения поглощения в ультрафиолетовой области. Э д у а р д с (Some applications of the UV absorption spectrophotometer as a research tool. E d w a r d s L. J.), Photoelectr. Spectrom. Group Bull., 1954, № 7, 154 (англ.)
Краткий конспект доклада о возможностях применения УФ-абсорбционной спектрофотометрии в различных областях науки и произ-ва. В. Б.

58350. Спектрофотометрические и колориметрические методы анализа. А л и м а р и н И. П., П е ш к о в а В. М., Вестн. АН СССР, 1956, **26**, № 3, 133—135
На Всесоюзном совещании по спектрофотометрич. и колориметрич. методам анализа обсуждены возможности установления структуры молекул при помощи указанных методов и использования этих методов для определения малых кол-в элементов. Рассмотрены вопросы применения спектрофотометрич. метода при изучении процессов комплексообразования в р-рах и определения состава и констант диссоциации комплексных соединений. Б. Т.

58351. Кулонометрическое титрование. Один из видов анализа с помощью электроаппаратуры. Т а к а х а с и (電量滴定法．機器分析法の一つの役割．高橋昭)，化學の領域，Кагаку-но рёики, J. Japan Chem. 1955, **9**, № 7, 49—60 (япон.)
Обзор. А. Б.

58352. Полярография в среде расплавленного формиата аммония. К о л и к м а н (Polarography in molten ammonium formate. C o l i c h m a n E. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1559—1562 (англ.)
Исследовано полярографич. определение в среде расплавленного $HCOONH_4$ неорганич. соединений, растворимых или нерастворимых в воде (U, Th, Pu, Zr, редкие земли и др.). Полярографировали при 125±±1° и напряжении от +0,1 до —0,9 *в* (массивный Hg-анод). O_2 удаляли пропусканием N_2 (5 мин.) при 125°. Большинство трудновосстанавливаемых соединений (Ba, Mg, Zr) не образует полуволн, повидимому, из-за предпочтительного или одновременного восстановления $HCOONH_4$. Гидратация солей увеличивает стойкость к восстановлению. Соли Zr вообще не дают $E_{1/2}$. $E_{разл}$ гидратированных солей Zr $< E_{разл}$ безводн. солей Zr. Вычисление чисел $\bar{e}$, входящих в ур-ние р-ций восстановления, осуществляют сравнением высот полуволн, т. е. $Id/C(\mu a/_{мN})$ для восстанавливаемых и ионных образцов. Кривая зависимости $J/(J_d - J)$—E обычно нелинейна и наклон кривой обычно имеет большее значение, чем для обратимых реакций. Гидратированные соли U(6+) дают четкие волны восстановления ($E_{1/2}$ от —0,10 до —0,5 *в*). Возможно, что UO_3^{2+} медленно восстанавливается $HCOONH_4$, чему способствует присутствие Hg. Приведены величины $E_{1/2}$ и $E_{разл}$ для ряда соединений в среде расплавленного $HCOONH_4$ при 125°. Автор согласен с предположением, (Driggs, Lilliendahl, Ind. Eng. Chem., 1930, **22**, 516) что UO_2^{2+} не может быть восстановлен электролизом до U°, в то время как U(4+) в среде расплавленной соли превращается в U°. В. К.

58353. Успехи в области высокочастотного анализа. Ё с и м у р а (高周波分析の進歩．嘉村祐一)，化學の領域，Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1955, **9**, № 6, 35—45 (япон.)
Обзор. А. Б.

58354. Высокочастотное титрование. З а р и н с к и й В. А., М а н д е л ь б е р г И. Р., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 262—270
Обзор. Библ. 48 назв. Д. К.

58355. Потенциометрическая дифференциация некоторых неорганических катионов. П а й ф е р, В у л л и ш, Ш м а л л (Potentiometric differentiation of certain inorganic cations. P i f e r C h a r l e s W., W o l l i s h E r n e s t G., S c h m a l l M o r t o n), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 1, 215—217 (англ.)
CH_3COONH_4, CH_3COOLi, CH_3COOK и CH_3COONa титруются потенциометрически 0,01 н. р-ром $HClO_4$ в диоксане как основания в среде лед. CH_3COOH-$CHCl_3$. Установлено, что CH_2COONH_4 и CH_3COOK ведут себя, как более сильные основания. Разработан способ определения CH_3COONa и CH_3COOK в смеси. Т. Л.

58356. Потенциометрическое титрование при постоянном токе. Т а н а к а (定電流電位差滴定．田中信行)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 10, 640—646 (япон.)
Обзор. А. Б.

58357. Весовой, объемный и спектрофотометрический анализ. Б р а й а н т (Gravimetric, volumetric and absorptiometric analysis. B r y a n t F. J.), Research, 1956, **9**, № 2, 50—54 (англ.)
Обсуждены особенности развития весового, объемного и спектрофотометрич. методов за последние годы. Отмечена важная роль реагентов, образующих внутрикомплексные и комплексные соединения, развитие высокочастотных, спектрофотометрич., потенциометрич. и амперометрич. методов титрования и высокая точность абсорбционной спектрофотометрии (автор определил спектрофотометрич. методом, что содержание Cu в латуни составляет 69,91±0,09%, в то время как результат определения Cu в латуни электролизом составляет 69,93±0,05%). Библ. 23 назв. Т. Л.

58358. Маскировка в аналитической химии. С у д з у к и (遮蔽作用 (Masking Action)について・鈴木進)，分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 8, 526—530 (япон.)
Обзор. А. Б.

58359. Новые методы титрования. М а л ь м с т а д т (New titration methods. M a l m s t a d t H o w a r d V.), Rec. Chem. Progr., 1956, **17**, № 1, 1—17 (англ.)
Кратко изложены принципиальные основы и аппаратурное оформление современных методов титрования. Библ. 20 назв. А. З.

58360. Достижения в хелатометрии. П р ш и б и л (Recent advances in chelatometry. P r i b i l R u d o l f), Chem. Age, 1955, **72**, № 1852, 141—145 (англ.)
Обзор. Библ. 10 назв. А. Б.

58361. Ультрамикроанализ. Л о н г о (Ultramicroanálisis. L o n g o R a f a e l E.), Cienc. e invest., 1955, **11**, № 8, 348—353 (исп.)
См. РЖХим, 1956, 25899.

58362. Осаждение оксалата кальция из уксуснокислых растворов. Г а н с, Р а х а м и м о в (The precipitation of calcium oxalate in acetic acid medium. G a n s D a v i d, R a h a m i m o f f R i c h a r d), Chemistry and Industry, 1956, № 2, 32—34 (англ.)
Для получения хорошо отфильтровываемого осадка CaC_2O_4 осаждают из слабоаммиачных р-ров действием насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ (**I**), содержащего 2% CH_3COOH (**II**). В одном из вариантов метода к слабоаммиачному фильтрату от осаждения гидроокисей приливают 25—30 *мл* кипящего р-ра **I**+**II**, кипятят несколько секунд, выдерживают на теплой плитке 5—10 мин., фильтруют,

растворяют в разб. H_2SO_4 и титруют р-р 0,3 н. $KMnO_4$. Второй вариант метода предназначен для непосредственного определения Са в цементе и аналогичных материалах. В этом случае 0,4—1,0 *г* анализируемого в-ва вводят в 50 *мл* воды, добавляют 10 *мл* конц. HCl, нагревают и после окончания растворения окисляют присутствующие в пробе восстановители, удаляя кипячением избыток окислителя. К кипящему р-ру приливают недостающий до 200 *мл* объем кипящей воды, 5—6 капель водно-спирт. р-ра смешанного индикатора (тимоловый синий + метиленовый голубой) и р-р аммиака до появления зеленой окраски. Не прекращая кипячения, приливают 50 *мл* кипящ. р-ра I+II, а затем продолжают анализ по 1-му варианту. Оба варианта дают хорошо согласующиеся результаты. Н. П.

58363. О соосаждении свинца с барием в присутствии избытка серной кислоты. Попов М. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 12, 1430—1431

Подтверждено, что главной причиной потери Pb при анализе баритов является окклюзия (Лурье Ю. Ю., Тараторин Г. А., Завод. лаборатория, 1940, **9**, № 5—6, 522). Извлечение Pb из сульфатов бария и свинца путем многократной обработки осадка р-ром CH_3COONH_4, является неполным. Для определения Pb в сульфате бария или барите пробу следует разлагать сплавлением с Na_2CO_3 или спекать с Na_2CO_3 и ZnO, или же определять Pb в нерастворимом осадке спектральным методом (Сечеванов В. Г., Понемунская М. А. Методы определения свинца в рудах. Госгеолиздат, 1952). В. К.

58364. Медленные процессы осаждения. Применение осаждения из гомогенных растворов для изучения распределения вещества между жидкой и твердой фазами. Гордон (Slow precipitation processes. Application of precipitation from homogeneous solution to liquid-soliddistribution studies. Gordon Louis), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1704—1707 (англ.)

Осаждение из гомог. р-ров (ГР) можно выполнить достаточно медленно, чтобы обеспечить наступление равновесия между поверхностью осадка и р-ром. Поэтому осаждение из ГР, использовавшееся вначале для разработки улучшенных методов весового анализа, с успехом применено для фракционирования элементов с близкими хим. свойствами, а также для изучения механизма соосаждения. При осаждении хромата Ва из ГР распределение Ra между твердой и жидкой фазами подчиняется логарифмич. закону Дернера — Госкинса, причем коэфф. распределения λ зависит от доли осажденного Ва (РЖХим, 1956, 51040). При обычном осаждении $BaCrO_4$ распределение Ra подчиняется закону Хлопина. Согласно неопубликованным данным Гордона и Роули, соосаждение Ra с $BaSO_4$ подчиняется закону Дернера — Госкинса, если осадок выпадает из ГР под действием ионов SO_4^{2-}, образующихся в результате гидролиза сульфаминовой к-ты при 90°. При осаждении 3—96% Ва этим методом λ остается постоянным; его среднее значение составляет 1,21. Радиографич. методом установлено гомог. распределение Ra при таком осаждении. При осаждении пар редкоземельных элементов ионом $C_2O_4^{2-}$, образующимся в ГР из диметилоксалата, выполняется закон Хлопина. В некоторых случаях невыполнения закона Хлопина или закона Дернера — Госкинса все же наблюдается постоянство отношения конц-ий микро- и макрокомпонентов в осадке при данной конц-ии микрокомпонента в р-ре. Подобный случай наблюдается при соосаждении Tl^+ с AgCl. Mn^{2+} захватывается адсорбционно осадком основного сульфата Sn почти только на начальных и конечных стадиях его образования в ГР. Уменьшение скорости осаждения почти исключает соосаждение на начальных стадиях образования осадка. Осаждение из ГР значительно уменьшает окклюзию. Н. П.

58365. Применение индикаторных оксиадсорбционных систем при осаждении ртутных солей. II. Бурриель-Марти, Аррибас-Химено (Empleo de sistemas indicadores de oxiadsorcion en volumetrias de precipitacion de sales mercuriosas. II. Burriel Martí F., Arribas Jimeno S.), An. Real soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 12, 689—692 (исп.; рез. англ.)

Окислительная система VO_3^-/о-дианизидин применена в качестве индикаторной при объемном определении Hg_2^{2+} и $C_2O_4^{2-}$. Для определения Hg_2^{2+} к анализируемому р-ру, разб. до 100 *мл*, при кон-ции >0,1 н. (или не разб. при конц-ии <0,1 н.), прибавляют 4 капли 1%-ного р-ра Na_3VO_4 и 3 капли *о*-дианизидина (1 *г* основания растворяют в 100 *мл* C_2H_5OH, 95°, к которому добавлен 1 *мл* лед. CH_3COOH) и титруют при перемешивании 0,1 н. $Na_2C_2O_4$. Первоначально белая окраска образующегося осадка становится постепенно розовой и переходит в конечной точке в пурпурную. Для определения $C_2O_4^{2-}$ анализируемый р-р, разб. до 100 *мл*, при конц-ии>0,1 н. (или не разб. при конц-ии <0,1 н.), обрабатывают 5 каплями 4%-ного р-ра $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 3 каплями *о*-дианизидина и медленно прибавляют 0,1 н. $Hg_2(ClO_4)_2$ или $Hg_2(NO_3)_2$ до розового оттенка осадка, после чего титруют до лилово-красной окраски. При конц-иях титруемого в-ва <0,01 н. переход окраски индикатора незаметен. Погрешность ⩽0,8%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 14167. Б. А.

58366. Применение солянокислого раствора треххлористого иода для целей объемного анализа. Сообщение 3. Каган Ф. Е., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 94—96

Разработан метод определения ряда фенолов и ароматич. аминов, основанный на их колич. взаимодействии с JCl_3. К 5 *мл* ~0,1 н. водн. р-ра исследуемого препарата (малорастворимые в воде амины предварительно растворяют в 3—5 *мл* 1 н. HCl, нерастворимые в воде фенолы и эфиры растворяют в 5 *мл* спирта), добавляют 150—200 *мл* воды (с т-рой 20—70°— в зависимости от определяемого соединения), 25—30 *мл* 0,1 н. JCl_3 и через 30 мин. (для резорцина 2—3 мин.) 10 *мл* 10%-ного KJ. Выделившийся J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ с крахмалом. Установлено, что при взаимодействии JCl_3 в среде HCl с фенолами и ароматич. аминами выделяются продукты, содержащие в ядре J и не содержащие Cl. J находится в орто- и пара-положениях к гидроксильной или аминогруппе. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 11495. Б. З.

58367. Исследование состава и устойчивости комплексных соединений в растворах. Торопова В. Ф., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1955, **115**, № 10, 51—52

Полярографич. методом изучена устойчивость и состав комплексных соединений катионов IV группы с аддендами, содержащими O, S и N, и анионами галоидоводородных к-т и установлено, что комплексные соединения с кислородсодержащими аддендами характеризуются относительно небольшой устойчивостью; соединения с аддендами, содержащими S, отличаются бо́льшей устойчивостью; наиболее устойчивы комплексные соединения Hg. Различие в прочности тиосульфатных комплексов Cu, Cd и Zn позволяет разделить эти ионы методом ионного обмена. Для амперометрич. определения Cd, Bi и Hg в присутствии многих катионов использовано осаждение галогенидных комплексных ионов некоторыми производными пиразолона. Б. Т.

58368. О новых органических реактивах, применяемых в неорганическом микроанализе. Сакагути (微量分析法に用いる新しい有機試薬について.坂口武一)

分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 2, 112—118 (япон.)
Обзор. А. Б.

58369. **Органические ониевые соединения и их применение в аналитической химии. Синагава, Мацуо.** (有機 Onium 化合物について. その分析化學への應用. 品川睦明, 松尾博), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 2, 111—119 (япон.)
Обзор. А. Б.

58370. **Стехиометрия определения ионов металлов при помощи комплексона III методом высокочастотного титрования. Блейдел, Найт** (Stoichiometry of titration of metal ions with disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid using high frequency technique. Blaedel W. J., Knight H. T.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 4, 743—746 (англ.)
Методом ВЧ-титрования показано, что прямое титрование ряда металлич. ионов (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+}) р-ром комплексона III отвечает стехиометрич. соотношению в широком интервале условий; относит. погрешность $\sim 0,1\%$. Рекомендуется осуществлять титрование Cu^{2+} при $pH \geqslant 2,5$, Zn^{2+} при $pH \geqslant 3,5$, Ca^{2+} при $pH \geqslant 8$, Mg^{2+} при $pH \geqslant 10$. Т. Л.

58371. **Опыт практического использования венгерского спектроскопа для испытания материалов. Петё** (A magyar gyártmányú anyagvizsgáló spektroszkóp gyakorlati alkalmazásának tapasztalatai. Pethö Attila), Gép, 1955, **7**, № 4, 128—133 (венг.)

58372. **Спектрографический анализ почв в дуге между медными электродами. Мехта, Дакшинамурти** (Spectrographic analysis of soils in the copper arc. Mehta S. C., Dakshinamurti C.), Current Sci., 1955, **24**, № 12, 409—410 (англ.)
Для определения В, Mn и Zn спектрографич. методом в дуге между Cu-электродами смешивали 30 *мг* почвы с равным кол-вом Al_2O_3, к которой добавляли 1,09% Bi и 1,86% Cd. Смесь помещали в углубление Cu-катода. Спектр возбуждали при помощи дуги постоянного тока (5 *а*, 220 *в*). Спектры регистрировали на хроматич. пластинках Илфорд при помощи автоматич. большого кварцевого спектрографа Хильгера. Интенсивность линий измеряли при помощи микрофотометра с внесением поправки на фон. Использованы пары линий В 2497,9— Bi 2898,0; Mn 2794,8 — Bi 2898,0; Zn 3345,0— Cd 3403,6 А. Расхождения между результатами спектрографич. и хим. методов составляли $\leqslant 10\%$. Б. Т.

58373. **Разработка физико-оптических методов и аппаратуры для качественного и количественного определения металлов в минералах и рудах. Свердлов З. М., Федорова Л. Г.,** Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр, 1955, № 1, 137
Установлено, что с помощью микроспектрального анализа возможно определение металлов в отдельных зернах, имеющих размер 0,1 *мм*. Аппаратура не описана. Г. К.

58374. **Методы определения содержания ничтожно малых количеств радиоактивных изотопов.**— (トレーサ性一量の放射同位元素の分析法), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 4, 269—273 (япон.)
Обзор. А. Б.

58375 К. **Принципы и методы химического анализа. Уолтон** (Principles and methods of chemical analysis. Walton Harold Frederic. Bailey, 1955, 435 p., 69 sh. 6 d.) (англ.)

58376 К. **Качественный химический анализ. Изд. 3-е. Фуглевич** (Chemia analityczna jakościowa. Wyd. 3. Fuglewicz Roman. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 383 [1] s., il., 17 zł.) (польск.)

58377 К. **Стандартные методы технического анализа в неорганической химии. Сёдзи и др.** (新訂無機化學標準工業分析法. 庄司務等. 内田老鶴圃, 357 頁, 450 圓), Утида-Оцурудан, 1955, 367 стр., 450 иен (япон.)

58378 К. **Руководство по минеральному количественному и качественному микроанализу. Том 2. Дюваль** (Traité de micro-analyse minérale qualitative et quantitative. Tome 2. Duval Clément. Paris, Presses scient. internat., 1955, 448 p., ill., 3000 fr.) (франц.)

58379 К. **Инструментальный химический анализ.** (機器による化學分析. 日本分析化學會編. 丸善, 536 頁 950圓), Нихон Бунсэки, Кагакукай-хэн Марудзэн, 1954, 536 стр., 950 иен (япон.)

58380 К. **Объемный анализ. Учебник для промышленных химических школ. Веселый, Желязкова** (Analytická chemie odmérná. Učebnice pro prúm. školy chemické. Vesely Milan, Zeljazková Olga. Praha, SNTL, 1955, 229 [2] s., il., 17, 80 Kčs.) (чеш.)

58381 К. **Анализ минералов и руд редких элементов. Руководство для химиков-аналитиков, металлургов и студентов. Изд. 3-е. Шёллер, Пауэлл** (The analysis of minerals and ores of the rarer elements: a manual for analytical chemists, metallurgists, and advanced students. 3 rd ed. Schoeller Walter Raymond, Powell Alfred Richard. London, Griffin, 1955, XV, 408 p., 60 sh.) (англ.)

58382 К. **Руководство по лабораторному анализу, испытанию и дегустации пищевых продуктов. Яничек, Малый** (Laboratorní příručka analysy, zkoušení a posuzování požívatin. Janíček Gustav, Malý Antonín. Praha, SNTL, 1955, 265 s., il., 18,80 Kčs.) (чеш.)

58383 К. **Количественный анализ. Учебник для хим. специальностей. Изд. 5-е, перераб. Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П. Л.,** Госхимиздат, 1955, 631 стр , илл., 14 р. 60 к.

58384 Д. **О применении бензилпенициллина и этилендиаминтетрауксусной кислоты в неорганической микрохимии. Кюршнер** (Über die Anwendung des Benzylpenicillins und der Äthylendiaminotetraessigsäure in der anorganischen Mikrochemie. Kürschner Erika. Diss. Graz. 1953, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 20, 15 (нем.)

58385 Д. **О применении фотометрических методов измерения для количественного анализа лекарственных средств и ядов в связи с новой фармакопеей. Рангник** (Über die Anwendung photometrischer Meßmethoden zur quantitativen Bestimmung von Arzneimitteln und Giften im Hinblick auf ein neues Arzneibuch. Rangnick Gerhard F. Diss., Math.-naturwiss F., F. U. Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1373 (нем.)

58386 Д. **Аналитическое применение ионообменников на основе искусственных смол для трудных разделений и отдельных определений. Вахтель** (Die analytische Verwendung von Ionenanstauschern auf Kunstharzbasis für schwierige Trennungen und Einzelbestimmungen. Wachtel Ursula. Diss., F. f. allg. Ingenieurwiss. T. U. Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1377 (нем.)

58387 Д. **Быстрое сожжение и интерферометрические измерения при определении углерода и водорода. Бриц** (Schnellverbrennung und interferometrische

Ausmessung bei der Kohlenstoff — Wasserstoff — Bestimmung. B r i t z K a r l h e i n z. Diss. Math. naturwiss., Bonn, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1365 (нем.)

См. также: Хроматография 16990Бх. Др. вопр. 57856, 59176, 59472, 60173; 17005Бх

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

58388. Об определении урана в присутствии железа в фосфатах из Гафзы (Тунис). Л у м б р о з о, П т и, С п и т е р и (Sur le dosage, en présence de fer, de l'uranium dans les phosphates de Gafsa (Tunisie). L u m b r o s o R o g e r, P e t i t J e a n, S p i t e r i J o s e p h), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 7, 904—905 (франц.)

Метод основан на предварительном определении Fe, изготовлении ряда эталонов, содержащих Fe в кол-ве, соответствующем найденному в образце, и различные кол-ва солей U, и измерении активности эталонов с последующим построением кривой зависимости конц-ия U — активность образца. Измерения активности вели, пользуясь Г.— М.-счетчиком со слюдяным окошком (17 *мг/см*^{2}). Установлено, что содержание металлич. U в минерале составляет 0,0023%, что существенно отличается от ранее полученных результатов (0,005—0,01% металлич. U) (Guntz A. A., C. r. Acad. sci., 1952, **234**, № 868). Т. Л.

58389. Быстрый метод определения урана. А р н ф е л ь т (A rapid method for the determination of uranium. A r n f e l t A n n a - L i s a), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 9, 1484—1491 (англ.)

Метод определения $\geqslant$0,001% U в присутствии Fe, Cr, V, Mo, Mn и PO_4^{3-} основан на избирательной адсорбции U(6+) из сернокислых р-ров сильноосновной ионообменной смолой дауэкс-2 в SO_4-форме. Изучено влияние pH и конц-ии SO_4^{2-} на полноту адсорбции. При высокой конц-ии SO_4^{2-} оптимальные результаты получают при pH 2. В данных условиях Fe^{2+}, Cr^{3+}, V^{4+} не адсорбируются, Fe^{3+} частично адсорбируется, но может быть переведено в $Fe(CN)_6^{4-}$. Пробу 50 *мл* (1—20 *мг* U, SO_4^{2-} от стехиометрич. кол-ва до избытка 75 *мг/мл*) при pH 1—1,5 обрабатывают 0,25 *мл* 10%-ного р-ра сульфосалициловой к-ты и при 40° 2,5%-ным р-ром $Na_2S_2O_4$ до исчезновения красной окраски. Р-р кипятят 1—2 мин., охлаждают, прибавляют 4 *мл* 0,1 н. J_2, снова кипятят и охлаждают. После доведения pH р-ра до 1,9—2,1 р-р пропускают через колонку с 5 *мл* ионообменной смолы и последнюю промывают дважды 25 *мл* воды. U вымывают 45 *мл* HCl (1 : 10) К вытекающему р-ру, упаренному до 20—25 *мл*, прибавляют 2 *мл* 25%-ного р-ра винной к-ты, 2 *мл* 20%-ного р-ра KCN, 6 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и 3 *мл* 4%-ной H_2O_2. После нагревания до прекращения выделения O_2 и охлаждения измеряют экстинкцию разб. до 50 *мл* пробы при 3900 A. В. М.

58390. Полярографическое поведение некоторых элементов в концентрированных растворах хлористого кальция. V. Определение хрома в присутствии никеля. Б е в е р и д ж, Р е й н о л д с, Ш а л г о с к и й (The polarographic behaviour of some elements in concentrated calcium chloride solution. V. The determination of chromium in the presence of nickel. B e v e r i d g e J. S., R e y n o l d s G. F., S h a l g o s k y H. I.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 5, 494—498 (англ.; рез. нем., франц.)

В концентрированных р-рах $CaCl_2$ Cr(3+) определяют в форме хлоридного комплекса; $E_{1/2}$ —0,47 *в* (донный Hg-электрод). Для перевода Cr в 3-валентное состояние р-р обрабатывают при нагревании (частичное упаривание) $NH_2OH \cdot HCl$. Перед нагреванием к р-ру добавляют HCl, так как было замечено, что при слишком сильном нагревании волна Cr несколько ниже ожидаемой (потеря Cl^- в форме HCl и повышение pH). При конц-ии Cl^- 5,9 *M* волна Cr (3+) ниже ожидаемой благодаря неполному образованию хлоридного комплекса. При более высоких конц-иях волна Cr нормальная. При конц-ии $Cl^- \leqslant 7,4$ *M* волна Ni очень мала. С ростом конц-ии Cl^- она растет и достигает максим. высоты в среде 10,3 *M* Cl^-. При дальнейшем увеличении конц-ии Cl^- волна Ni снижается вследствие уменьшения коэфф. диффузии. Вначале получают суммарную волну Ni и Cr в 5 *M* $CaCl_2$, затем р-р обрабатывают $NH_2OH \cdot HCl$, разбавляют до конц-ии Cl^- 7,4 *M* и получают волну Cr(3+). Определение достаточно точно при конц-ии Cr$\geqslant$ конц-ии Ni. Р-р $CaCl_2$ очищают электролизом на Hg-катоде при —1,6 *в* (насыщ. к. э.). Сообщение IV, РЖХим, 1954, 46176). С. Ж.

58391. Фотометрическое определение висмута в свинцово-оловянных сплавах. А с м у с (Photometrische Wismutbestimmung in Blei-Zinnlegierungen. A s m u s E.), Z. analyt. Chem., 1954, **142**, № 4, 255—266 (нем.)

Навеску сплава ~0,5 *г* (при содержании Bi < 0,01% навеску удваивают) растворяют при ~70° в 50 *мл* смеси к-т (300 *г* винной и 200 *г* лимонной к-т растворяют в 500 *мл* воды и 100 *мл* HNO_3, уд. в. 1,15, и фильтруют). При анализе сплавов, содержащих>10% Sn, для ускорения растворения прибавляют $\leqslant$10 *мл* $HClO_4$. Р-р охлаждают, добавляют 25 *мл* HNO_3, уд. в. 1,15, и разбавляют до 100 *мл* (р-р А). 50 *мл* р-ра А отбирают для определения Bi, остальные 50 *мл* р-ра А разбавляют до 100 *мл* и используют в качестве р-ра сравнения. К 50 *мл* р-ра А добавляют при перемешивании 20 *мл* р-ра тиокарбамида (**I**) (20 *г* **I** растворяют в 200 *мл* воды и фильтруют) и разбавляют до 100 *мл*. При анализе чистого металлич. Pb или сплавов, содержащих $\leqslant$20% Sn, добавляют по 25 *мл* смеси к-т. В случае необходимости фильтруют и фотометрируют в компенсационном фотометре Лейтца или Цейсса Elko II с Hg-лампой и фильтром Hg 436. Кол-во Bi (в %) вычисляют по ф-ле $x = 2,05\ m\ 500/w$, где m — модуль экстинкции (*см*$^{-1}$), w — навеска (*мг*). Метод применим для определения 0,0009—40,8% Bi. Установлено, что в получаемом описанным методом комплексном соединении Bi с **I** на 1 атом Bi приходится 3 молекулы **I**. Т. Л.

58392. Спектрофотометрическое определение висмута с помощью иодида и тиомочевины в ультрафиолетовой области спектра. Л и с и ц к и й, Б о л ц (Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by iodide and thiourea methods. L i s i c k i N. M., B o l t z D. F.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1722—1724 (англ.)

Для определения Bi^{3+} в форме тетраиодвисмутата к навеске, содержащей такое кол-во Bi^{3+}, чтобы конц-ия его в конечном р-ре составила 0,3—3 *мг* на 100 *мл*, прибавляют H_2SO_4 до кислотности 1—2 н. по H_2SO_4; к аликвотной порции (10 *мл*) р-ра прибавляют 10 *мл* 10 н. H_2SO_4 и 20 *мл* реактива (140 *г* KJ и 10 *г* аскорбиновой к-ты в 1 *л* р-ра), разбавляют до 50 *мл* и спектрофотометрируют в 1-*см* кварцевой кювете при 337 *мμ*. В присутствии по 1000 γ/*мл* CH_3COO^-, NH_4^+, Br^-, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, F^-, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, NO_3^-, K^+, Na^+, ClO_4^-, SO_4^{2-}, Zn^{2+} и этилендинитрилтетраацетата погрешность определения Bi $\leqslant$2,5%. Для определения Bi^{3+} в форме комплекса с $CS(NH_2)_2$ к навеске с указанным выше содержанием Bi^{3+} прибавляют $HClO_4$ до кислотности

1—2 н. по $HClO_4$; к аликвотной порции (10 *мл*) р-ра прибавляют 10 *мл* $HClO_4$ (1 : 1) и 25 *мл* реактива (0,12*г*/*мл* $CS(NH_2)_2$), разбавляют до 50 *мл* и спектрофотометрируют при 322 *мμ* в 1-*см* кварцевой кювете, употребляя для сравнения смесь реактивов. В присутствии 1000 γ/*мл* CH_3COO^-, NH_4^+, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, NO_3^-, PO_4^{3-}, K^+, Ag^+, Na^+, SO_4^{2-}, Zn^{2+} и этилендинитрилтетраацетата погрешность определения Bi < 2,5%. И. Г.

58393. Галлоцианин как чувствительный реактив на ионы Sn^{2+} и реактив для объемного определения олова. Ружичка (Gallocyanin jako citlivé a odměrné činidlo na ionty Sn^II. Ruzicka Eduard), Sbor. Vysoké školy pedagog. Olomouci. Přírod. vědy, 1954, 33—38 (чеш.; рез. русс., нем.)

Галлоцианин (I) восстанавливается $SnCl_2$ в сильнокислой среде с образованием лейкогаллоцианина зеленой окраски. Для открытия Sn употребляют насыщ. спирт р-р I; при р-ции в пробирке pD = 5,3, на фильтровальной бумаге pD = 7. Мешающие ионы Cr^{2+} и Ti^{3+} удаляют встряхиванием р-ра на воздухе (Ti^{3+} в щел. среде). При объемном определении р-р $SnCl_2$ (2—5 *мг* Sn; 2,5 *мл* конц. HCl на каждый 1 *мг* Sn) титруют 0,001 *M* р-ром I в 5%-ном р-ре $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ до стойкой розовой окраски. Выделяющаяся CO_2 препятствует окислению лейкогаллоцианина. Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} и Bi^{3+} мешают. Н. Т.

58394. Изучение помех при иодометрическом определении олова применительно к анализу руд. Гедиш-ди-Карвалью (Study of interferences in the iodometry of tin its application to ore analysis. Guedes de Carvalho Rodrigo A.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 1, 28—38 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрены помехи за счет Mo при иодометрич. определении Sn (восстановитель — Al), изучено восстановление Mo (0,1 *г* Mo, общий объем 200 *мл*, 2 *г* Al), обсуждены предполагаемые р-ции. В 4 *M* р-ре HCl существует лишь Mo (5+), в 2 *M* р-ре — смесь Mo (3+) и Mo (5+). Расход JO_3^- повышается при малых кол-вах Mo (~0,02 *г*) и уменьшается с ростом кол-ва Mo. В присутствии Fe (которое, очевидно, исключает образование Mo(3+) с увеличением содержания Sn несколько увеличивается расход JO_3^-, но помехи за счет Mo несущественны. Руду, содержащую Sn, Mo, W, Fe, обрабатывают царской водкой, а затем конц. HNO_3, и создают аммиачную среду; Mo и W переходят в р-р, а Sn осаждают вместе с Fe (при низком содержании Fe его добавляют в р-р). Отклонения от среднего значения от —0,04 до 0,03%. Д. К.

58395. Новый фотометрический метод быстрого определения свинца в конструкционной стали. Божаи, Копочи (Új, fotometrikus módszer az «automata — acélok» ólomtartalmának gyors meghatározására. Bozsai Imre, Kopócsy Endre), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 1, 12—15 (венг.; рез. нем.)

Для определения Pb в конструкционной стали к 10 *мл* р-ра, полученного после обработки навески $HClO_4$, добавляют 5 *мл* конц. H_3PO_4, 1 *мл* р-ра гуммиарабика (0,1 *г* в 6 *мл*) и 1 *мл* 2,5%-ного р-ра KJ. В присутствии Pb возникает желтая окраска за счет колл. PbJ_2, интенсивность которой пропорциональна содержанию Pb. Фотометрируют в 1-*см* кювете фотометра Пульфриха с фильтром S 42. Fe^{2+} не мешает. Cu в разб. р-ре $HClO_4$ цементируется на стальных стружках, не содержащих Pb. Определение продолжается 25 мин.; погрешность ± 0,01—0,02% Pb. Б. Т.

58396. Определение свинца микровесовым методом при помощи тионалида. Цимерман, Ариэль (Micro-gravimetric determination of lead with thionalide. Cimerman Ch., Ariel M.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 1, 48—52 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработано микроопределение Pb по методу Берга (Berg R., Fahrenkamp E. S., Z. analyt. Chem., 1938, 112, 161). Описан прибор для микроосаждения Pb. При количеств. осаждении на 2—3 *мг* Pb требуется 30 *мг* тионалида, а на 4—5 *мг* 40 *мг*. Перед осаждением анализируемый р-р подогревают до 80°. Осадок промывают водн. р-ром ацетона (1 : 1) и водой. Максим. относительная погрешность при определении 2—5 *мг* Pb равна ± 0,4%, а для 1 *мг* Pb ± 0,6%. Д. К.

58397. Определение малых количеств гафния в цирконии по флуоресценции при облучении рентгеновскими лучами. Депюжоль, Лумброзо (Dosage de faibles teneurs de hafnium dans le zirconium par émission de fluorescence X. Despujols Jacques, Lumbroso Daniel), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 1, 108—110 (франц.)

Метод основан на облучении испытуемого образца пучком рентгеновских лучей и измерении интенсивности линий Hf $L\beta_2$ с применением ранее описанного спектрографа с алюминиевым монокристаллом (Cauchois Y., Ann. phys., 1934, 1, 215) и Г.—М.-счетчика. Значительное повышение точности результатов определения достигается применением дополнительного счетчика в качестве монитора. В этот монитор поступает флуоресцентное излучение контрольного образца, расположенного вблизи анализируемого циркония. Контрольный образец (свидетель) изготовляют из тантала. График зависимости числа импульсов счетчика от содержания Hf в образце в интервале 0,01—0,6% прямолинеен. Метод уступает по точности спектрографич. определению в УФ-области, но отличается от последнего большей простотой. Н. П.

58398. Прямое взвешивание тетрамандедата циркония. Хан, Багинский (The direct weighing of zirconium tetramandelate. Hahn Richard B., Baginski Eugene S.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 1, 45—47 (англ.; рез. франц., нем.)

Для получения осадка ф-лы $Zr(C_8H_7O_3)_4$ рекомендуется применять ≥ 5 *M* р-ры по HCl. 25 *мл* 1 *M* р-ра реактива приливают при перемешивании по каплям к горячему (85—90°) р-ру, содержащему 25—30 *мг* ZrO_2. Перед фильтрованием р-р охлаждают, осадок промывают насыщ. р-ром $Zr(C_8H_7O_3)_4$, затем 95%-ным спиртом и, наконец, эфиром. Д. К.

58399. Аналитическое применение некоторых органических соединений. Часть 1. Применение некоторых фенолокислот для определения тория и циркония. Датта (Analytical aspects of some organic compounds. Part 1. Some phenolic acids in the estimation of thorium and zirconium. Datta Sachindra Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 10, 687—693 (англ.)

5-бром-(I), 5-нитро-(II), 5-амино-салициловая (III), β-резорциловая (IV) и бромрезорциловая (V) к-ты исследованы в качестве реактивов для осаждения Th и Zr, а также для выяснения влияния заместителей в молекуле реактивов на их аналитич. поведение. Показано, что II и III как осадители лучше соответствующих бромкислот. Увеличение числа групп OH в молекуле реактива уменьшает его чувствительность. В качестве реактивов на Th и Zr при совместном определении предложены II и IV. При pH 2 осаждают Zr, затем переосаждают и из объединенных фильтратов при pH 4 осаждают Th. Для отделения Th от редкоземельных элементов (РЗЭ) (pH 4) рекомендуется II, которая при двойном осаждении количественно отделяет Th от РЗЭ при соотношении ThO_2 : окиси РЗЭ = 1 : 26. II используют для выделения Th из монацита, содержащего 7,32% ThO_2. Отделение от Al, Cr, Co достигают

двойным осаждением. Для отделения от Ti и Fe в р-р перед осаждением добавляют соответственно H_2O_2 и NH_4SCN. Строение солей не определено. В качестве буферного р-ра используют CH_3COONH_4. Погрешность соответствует обычной для весового метода. Д. К.

58400. Трихлорфеноксиуксусная кислота как реактив для определения тория. Датта (Trichlorophenoxyacetic acid as a reagent for the determination of thorium. Datta Sachindra K.), Analyt.chim. acta, 1956, 14, № 1, 39—44 (англ.; рез. нем., франц.)

К р-ру с pH 2, содержащему Th, приливают горячий 0,5%-ный р-р 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной к-ты (I); осаждение ведут на холоду или при слабом нагревании; при кипячении образуется колл. осадок. В интервале pH 2—4 Th отделяют от Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Zn, Mg и Ti, а в интервале pH 2—3,5 — от редкоземельных элементов (РЗЭ) при соотношении ThO : окись РЗЭ, равном 1 : 40. Zr и Fe^{3+} мешают; Fe отделяют от Th с помощью $(NH_4)_2CO_3$. Помехи за счет U устраняют двойным осаждением; переосаждение для удаления Co, Ni, Cr не необходимо. Th можно определить взвешиванием в форме Th $(I)_3$ OH·H_2O. I дает лучшие результаты, чем 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-та. Д. К.

58401. Инструкция по определению титана объемным методом. Лебова Р. Г., Сб. науч.-техн. информ. М-во геол. и охраны недр., 1955, № 1, 124

Метод определения >3,0—4,0% Ti в рудах и горных породах основан на восстановлении Ti^{4+} до Ti^{3+} в сернокислом р-ре металлич. Cd или амальгамированным Zn с последующим титрованием р-рами $KMnO_4$ и соли Мора. Мешающие примеси V, Cr, Mo, W, U, Nb отделяют сплавлением навески с Na_2CO_3 и выщелачиванием плава водой. Допустимые расхождения должны соответствовать нормам ВКЗ. Л. Х.

58402. Спектрографическое определение германия в каменном угле. Садецкий-Кардошш, Бенкё (Spectrographic determination of germanium in coal. Szádeczky-Kardoss G., Benkö I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 8, № 1—3, 241—262 (англ.; рез. русс., нем.)

См. РЖХим, 1956, 22709

58403. Быстрый метод определения германия в угле, почве и руде. Олмонд, Кроу, Томпсон (Rapid determination of germanium in coal, soil, and rock. Almond Hy, Crowe Harry E., Thompson Charles E.), Geol. Survey Bull., 1955, № 1036-B, 9—17 (англ.)

Модифицирован колориметрич. метод определения Ge в угле с фенилфлуороном. Исключены затраты времени на нейтр-цию после щел. сплавления, так как образец угля (~0,5 *г*, —80 меш) не сплавляют, а озоляют. Озоление начинают при 300°, повышают т-ру до 550° и поддерживают ее ~1 час. При определении Ge в почвах и рудах образцы (—80 меш) разлагают HF (20 *мл* на навеску 2 *г*), остаток сплавляют с 2,5 *г* смеси в $KHSO_4$ - K_2S_2O- (1 : 1). Золу или сульфатный плав растворяют в HCl (1 : 1) и $GeCl_3$ отгоняют на спец. установке, позволяющей вести одновременно дистилляцию 6 образцов. Продолжительность дистилляции сокращена до 15 мин. за счет уменьшения кол-ва к-ты в каждой из колб. Кислотность колориметрируемого р-ра уменьшена до 0,6 н. для повышения чувствительности. Измерение производят при 510 *мμ*, чем снижают мешающее действие реактива; предпочтительно визуальное сравнение со стандартами. Чувствительность метода 2 γ/*г* Ge в угле и 1γ/*г* в почвах и рудах. За ~ 8 час. анализируют 50 образцов угля. Л. Х.

58404. Новый быстрый весовой метод определения таллия. Спаку, Хлевка (O nouă metodă rapidă pentru dozarea gravimetrică a taliului. Spacu P., Hlevca G.), Studii si cercetări chim., 1955, 3, № 3—4, 203—207 (рум.; рез. русс., франц.)

К нейтр., кислому или щел. р-ру соли Tl (1+) прибавляют 3,5%-ный р-р соли Рейнеке, осадок Tl [Cr$(SCN)_4(NH_3)_2$] собирают в фильтрующий тигель, промывают 1,5%-ным водн. р-ром реактива, затем — спиртом и эфиром, высушивают в вакууме и взвешивают. Метод дает точные результаты. Не мешают многие ионы, мешают ионы Pb^{2+}. В. С.

58405. Применение ионообменных методов при определении таллия и индия в продуктах переработки руд цветных металлов. Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. П., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 11, 1289—1294

При фотоколориметрич. определении Tl при помощи кристаллич. фиолетового в пылях Tl отделяют от Sb и других элементов пропусканием через катионит СБС р-ра, содержащего 20% щелочи, или же $Na_4P_2O_7$, лимонную, винную или щавелевую к-ты. Tl поглощается катионитом, а Sb переходит в фильтрат даже при отношении 1 : 1000. Описаны метод определения Tl в пылях Zn- и Pb-производств, метод определения Sb и Tl в Zn-электролитах, метод определения Tl в металлич. Cd. При определении In в пылях Pb- и Zn-производств флуоресцентным методом в форме 8-оксихинолината In отделяют от мешающих элементов пропусканием через катионит СБС р-ра сульфосалицилатных комплексов, при этом Fe, Bi, Mo, Cu, Zn, Sn, Al, Pb, Cd и Sb переходят в фильтрат, а In и Ga адсорбируются на катионите. Последние вымывают 2 н. HCl. В. С.

58406. Отделение галлия от железа, титана и алюминия хроматографией на бумаге и определение при помощи 5,7-дибром-8-оксихинолина. Слама, Ладенбауэр (Papierchromatographische Trennung des Galliums von Eisen, Titan und Aluminium und seine fluorometrische Bestimmung mit 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin. Slama O., Ladenbauer Inge-Maria), Mikrochim. acta, 1956, № 7—8, 1238—1246 (нем.; рез. англ., франц.)

Ga отделяют от больших кол-в Al и Fe экстракцией эфиром из 6 н. HCl после восстановления Fe^{3+} р-ром $TiCl_3$. Для окончательного разделения р-р, содержащий Ga и следы Al, Fe и Ti, выпаривают досуха, обрабатывают 0,2 —0,3 *мл* 0,1 н. HCl и хроматографируют на бумаге 4 × 30 *см* в течение 40 час., применяя р-ритель C_4H_9OH — лед. CH_3COOH — ацетоуксусный эфир — H_2O (50 : 10 : 5 : 35 объемн. ч.); опрыскивают 0,1%-ным спирт. р-ром ализарина. Ga элюируют 0,1 н. HCl и определяют флуорометрически с 5,7-дибром-8-оксихинолином (I) в присутствии <50 γ Cu и Fe, переходящих в р-р из бумаги. К 5 *мл* элюата добавляют 0,04 *г* винной к-ты, 0,2 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2, через 1 мин. добавляют 1 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3, еще через 1 мин. 0,1 *мл* р-ра NaCN (1,3 *г* NaCN в 5 *мл* H_2O)O, 0,2 *г* $NaNO_3$ и 0,1 *мл* р-ра I (0,25 *г* I растворяют в 20 *мл* конц. HCl и разбавляют H_2O до 100 *мл*). Р-р экстрагируют 60 сек. 5 *мл* $CHCl_3$ и измеряют флуоресценцию органич. слоя. Н. Ч.

58407. Флуорометрическое микроопределение галлия с дибромоксином. Ладенбауэр, Слама (Fluorometrische Mikrobestimmung des Galliums mit Dibromoxin. Ladenbauer Inge-Maria, Slama Otto), Mikrochim. acta, 1956, № 7—8, 1219—1224 (нем.; рез. англ., франц.)

0,25—1 γ Ga определяют по интенсивности флуоресценции в УФ-свете 5,7-дибром-8-оксихинолината Ga (I) в $CHCl_3$. Исследуемый р-р выпаривают досуха с 0,5 *мл* 10%-ного р-ра NaCl, растворяют в 2 *мл* 0,1 н. HCl и смывают в колбу с притертой пробкой 2 *мл* 0,1 н. HCl. Добавляют 1 *мл* H_2O, 1 *мл* 20%-ного р-ра NH_2OH·HCl, 6 *мл* 0,2 *M* бифталата калия (10,2 *г* в 250 *мл* H_2O) и 0,1 *мл* р-ра 5,7-дибром-8-оксихинолина (II) (0,25 *г* II растворяют в 20 *мл* конц. HCl и разбавляют H_2O до 100 *мл*); экстрагируют I 6 *мл* $CHCl_3$ и

измеряют флуоресценцию. Мешают Al, Co, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ge, Pb, Ti, V. Н. Ч.

58408. **Фотометрическое определение четырехвалентного церия с помощью вератрола. Антониадес** (Photometric determination of cerium (IV) with veratrole. Antoniades H. N.), Chemist-Analyst, 1955, **44**, № 2, 34—35, 37 (англ.)

Качественное и колич. определение Ce(4+) основано на появлении вишнево-красной окраски в ~1 н. H_2SO_4 при добавлении вератрола. К исследуемому р-ру (~10 *мл*) добавляют 1,2 *мл* 18 н. H_2SO_4, 0,2 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ и 1 каплю 0,1 н. р-ра $AgNO_3$ для окисления Ce (3+), кипятят ~10 мин. до полного разложения избытка $S_2O_8^{2-}$, охлаждают и центрифугируют. К прозрачному р-ру добавляют 0,4 *мл* 5 %-ного (по объему) р-ра вератрола в 95%-ном спирте, разбавляют водой до 25 *мл* и через 5 мин. фотометрируют при 350—475 *mμ*. Окраска подчиняется закону Бера при конц-ии $1\cdot10^{-4}$—$10\cdot10^{-4}$ *M* Ce (4+). При открытии очень малых кол-в Ce р-р экстрагируют C_6H_6. В присутствии Ce (4+) органич. слой окрашивается в оранжевый цвет. Не мешают Ag, Hg, Cu, Bi, Pb, V, Cd, As, Sb, Sn, Co, Ni, U, Mn, Zn, Fe, Zr, щел.-зем. и щел. металлы, Be, Y, Tl, редкоземельные элементы, Th^{4+}, $B_4O_7^{2-}$, молибдаты, $PtCl_6^{2-}$, SeO_4^{2-}, вольфраматы и танталаты в конц-ии <100 *мг/л*. Мешают $Cr_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$ в присутствии Ag. Н. Ч.

58409. **Определение редкоземельных элементов. V. Колориметрическое определение микроколичеств церия 8-оксихинолином. VI. Условия осаждения лантана 8-оксихинолином и его микротитрование. Мисуми** (稀土類元素の分析化學的研究. 第5報. オキシンに依る微量のセリウムの比色定量方法の改良について. 第6報. オキシンを用いるランタンの沈澱条件と微量滴定. 三角省三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1953, **74**, № 2, 67—70, № 6, 453—456 (япон.)

V. Видоизменен метод Вествуда и Майера (Сообщение IV, Westwood W., Mayer A., Analyst 1948, **73**, 275). Амилацетат является наиболее подходящим р-рителем экстрагирования оксихинолината Ce (3+) из аммиачного р-ра винной к-ты. $\lambda_{макс}$ экстракта 470 *mμ*. Оптимальное значение pH 10,5. Чувствительность 0,02 γ Ce в 0,05 *мл*. Fe(2+), Fe(3+), Mn(2+), V(5+) и F^- мешают.

VI. La осаждают спирт. р-ром 8-оксихинолина при pH 9,4—11,5 (буферный р-р цитрат натрия-NH_4OH). Осадок растворяют в 10 *мл* 15—20%-ного р-ра H_2SO_4 в присутствии 0,1—0,01 н. $KMnO_4$. Через 20 мин. добавляют 0,5 *г* KJ и титруют J_2 0,1—0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ эквивалентен 0,2892 *мг* La. Описанный метод дает более точные результаты, чем броматометрич. титрование.

Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 16, 7937; 1954, **48**, № 5, 2508. K. Yamasaki

58410. **Экспресс-метод объемного определения алюминия в рудах, породах, силикатах, шлаках, огнеупорах и т. п. Шайо** (Az alumínium térfogatos gyors meghatározása ércekből, kőzetekből, szilikátokból, salakokból, tűzállóanyagokból, stb.-ből. Sajó István), Kohász. lapok, 1954, **9**, № 10, 445—450 (венг.)

К исследуемому р-ру добавляют избыток р-ра комплексона III (I), подщелачивают NH_4OH, нейтрализуют при 30—40° HCl (уд. в. 1,12) по фенолфталеину, добавляют 20 *мл* ацетатного буфера (к р-ру 500 *г* CH_3—$COONH_4$ в 1 *л* воды добавляют 20 *мл* лед. CH_3COOH, pH 5—6), а при наличии Ti^{4+}— 10%-ный р-р $(NH_4)_2HPO_4$ (pH 6—6,5). Кипятят 3 мин., добавляют 1 *мл* р-ра бензидина в лед. CH_3COOH и 1 *мл* индикатора (р-р, полученный доведением смеси 20 *мл* 1%-ного $K_3[Fe(CN)_6]$ и 5 *мл* 1%-ного $K_4[Fe(CN)_6]$ до 1 *л*), оттитровывают избыток I р-ром $(CH_3COO)_2Zn$, добавляют 30 *мл* насыщ. р-ра NaF, кипятят 2—3 мин., охлаждают, добавляют еще 1 *мл* индикатора и оттитровывают I р-ром $(CH_3COO)_2Zn$. Последнее титрование дает кол-во I, связанное с Al^{3+}. F^- предварительно удаляют бурой. Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, V(5+), Ti^{4+}, SiO_2, PO_4^{3-}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, а также меньше 10 *мг* Cr^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} не мешают определению. Подробно изложены методики определения Al^{3+} при помощи I, но с другими индикаторами (эриохром цианин R, Na_2HPO_4) без применения NaF, а также микроопределения Al^{3+}. Выбор методики обусловлен характером сопровождающих Al^{3+} ионов. И. А.

58411. **Влияние pH на индикаторную ферри-ферросистему при определении алюминия фторидным методом. Тараян В. М., Овсепян Е. Н.**, Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 75—83 (рез. арм.)

При потенциометрич. определении Al^{3+} с индикаторной системой Fe^{2+}— Fe^{3+} при pH титруемого р-ра 2,2—2,5 скачок потенциала (СП) происходит в точке эквивалентности, в то время как при pH титруемого р-ра 3,2—4,0 СП наблюдается до достижения точки эквивалентности (СП при титровании с Fe^{2+}— Fe^{3+}-электродом и хингидронным электродом наблюдается в одном и том же месте). Установлено, что начальное значение pH титруемого р-ра должно составлять 3,0—3,1, так как при pH ⩾ 3,2 результаты определения Al^{3+} занижены. Преждевременный СП вызван гидролизом Fe^{3+}, происходящим вследствие понижения кислотности титруемого р-ра и присутствия основных солей Al. pH титруемого р-ра рекомендуется устанавливать по индикатору тропеолину ОО. Т. Л.

58412. **Колориметрическое определение Al в стали с применением реагента «стильбазо». Агринская Н. А., Петрашень В. И.**, Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **31**, 63—71

Изучены условия фотоколориметрич. определения алюминия с реагентом «стильбазо». Максимум поглощения реагента находится в УФ-области, а его соединения с Al^{3+}— при 496 *mμ*, комплекс обладает достаточной прочностью; колориметрировать нужно при pH 3,6—5,6 (ацетатный буфер), р-ры подчиняются закону Бера в пределах 0,1—1 γ/*мл* Al. В образующемся комплексе на 1 ион Al^{3+} приходится 1 молекула «стильбазо». Истинный молярный коэфф. погашения равен 34 600. Разработан метод колориметрич. определения 0,01—0,025% Al в стали в присутствии Cr, Mo, V после ее электролитич. растворения с одновременным катодным отделением основной массы железа. Метод дает точные результаты. Средняя ошибка 2,6% (относит.). В. С.

58413. **Два быстрых метода определения алюминия и магния в сплавах легких металлов. Манхен** (Zwei Schnellmethoden zur Bestimmung von Aluminium bzw. Magnesium in Leichtmetallegierungen. Mannchen W.), Neue Hütte, 1956, **1**, № 3, 163—169 (нем.)

Усовершенствован объемный метод определения Al и Mg титрованием р-ром NaF. Al в Al-Mg-сплавах определяют с погрешностью ±2% (относительных) в присутствии 20—50-кратного избытка Mg, 1—8% Zn и 0,1—1% Mn. Описана аппаратура для потенциометрич. титрования; индикатором служит окислительно-восстановительная система Fe^{2+}/Fe^{3+}. Индикаторный р-р готовят, растворяя в 100 *мл* подкисленной воды 0,1 *г* $FeCl_3\cdot6H_2O$ и 20 *г* $FeCl_2\cdot4H_2O$; 0,1 *г* $NH_4Fe(SO_4)_2\cdot12H_2O$ и 20 *г* соли Мора или 50 *мг* $NH_4Fe(SO_4)_2$ и 50 *мг* соли Мора. Анализируемый р-р разбавляют равным объемом (50 *мл*) CH_3OH и насыщают NaCl. pH выдерживают в пределах 2,5—4,6. Титрование ведут порция-

ми (по 0,5 *мл*) 0,5 *M* NaF с интервалом 1 мин. Продолжительность определения 15 мин. Mg отделяют от Al, Fe, Cu, Ti и Mn при растворении навески сплава в NaOH и обработке суспензией ZnO слабокислого р-ра гидроокисей. Устанавливают pH 50 *мл* р-ра $MgCl_2$ равным 5, прибавляют 50 *мл* CH_3OH и насыщают NaCl. Затем прибавляют избыток 0,5 *M* NaF и через 2—3 мин. оттитровывают непрореагировавший NaF порциями по 0,1 *мл* р-ра $FeCl_3$ в воде или CH_3OH, содержащего 5 *мг* Fe в 1 *мл*, с интервалом в 1 мин. в присутствии 1—2 капель р-ра, содержащего 1 *г* соли Мора на 100 *мл* воды. Продолжительность определения 1 час. Л. Х.

58414. Методы определения ртути в рудах и продуктах плавки. Энслин, Дрейер, Лесман (Methoden zur Quecksilberbestimmung in Erzen und Hüttenprodukten. Ensslin F., Dreyer H., Lessman O.), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 1—2, 25—29 (нем.)

Ранее описанный способ определения Hg (РЖХим, 1955, 55339) дает точные результаты при ⩽50 *мг* Hg. При >50 *мг* Hg навеску 1—10 *г* растворяют в смеси 10—50 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и 3—15 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4), нагревают до удаления окислов N, добавляют 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и отгоняют $HgCl_2$ в дистилляционном аппарате, упаривая р-р до паров SO_3; затем добавляют 25 *мл* HCl (1 : 1) (т-ра переходной трубки 110—130°). При объемном определении Hg часть дистиллата (⩽6 *мг* Hg) разбавляют до 100 *мл*, добавляют 10 *г* $CO(NH_2)_2$, разбавляют до 200 *мл*, добавляют р-р дитизона (I), встряхивают, отделяют органич. слой и повторяют экстракцию. Из объединенного экстракта высаливают $HgCl_2$ сначала 10, а затем 5 *мл* HCl (уд. в. 1,09) и разбавляют р-р до 100 *мл*. Затем р-р титруют стандартным р-ром **I**, удаляя окрасившийся в оранжево-желтый цвет слой CCl_4. Добавление CCl_4 и **I** и отделение органич. слоя повторяют до перехода его окраски в зеленую. Погрешность ⩽1,6 %. Для весового определения Hg к дистиллату добавляют р-р NaOH до pH 8—10, 10 *г* Na_2S для перевода Hg в. Na_2HgS_4, затем 30 *г* NH_4NO_3. Р-р нагревают до 80°, отфильтровывают осадок Hg_2S, промывают его водой и спиртом и сушат при 100° или в вакуум-эксикаторе. Погрешность⩽6 %. Б. З.

58415. Об определении цинка в алюминии. Штейер (Über die Bestimmung des Zinkgehaltes in Aluminium. Steuer E.), Aluminium, 1956, **32**, № 4, 205—208 (нем.; рез. англ., франц.)

При анализе Al, Al-сплавов, сырья и промежуточных продуктов получения Al осаждают Zn из аммиачного р-ра (pH 9) пирролидиндитиокарбаматом Na в присутствии лимонной к-ты; осадок обрабатывают CCl_4, вымывают Zn из органич. фазы HCl и полярографируют на аммиачно-цитратном фоне при —1,3 *в*. Мешают Co, Ni; >0,3% Cu и Pb отделяют электролизом, Fe >2 *мг* экстрагируют из солянокислого р-ра этилацетатом. Н. Ч.

58416. Термолиз моносалицилальдоксимата цинка. Рынасевич, Флагг (Thermolysis of zinc monosalicylaldoxime. Rynasiewicz Joseph, Flagg John F.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1506 (англ.)

На основании термогравиметрич. кривой для моносалицилальдоксимата цинка, $Zn(C\text{-}H_5O_2N)$, рекомендуется высушивать осадок при 110°. Осадок $Zn(C_7H_5O_2N)$ образуется только при 20%-ном избытке осадителя. Остаток от прокаливания не изменяется в весе при 500—1000°. А. Б.

58417. Анализ смесей Sr^{89} и Sr^{90}. Мак-Кей, Пайк, Уолтон (The analysis of mixtures of Sr^{89} and Sr^{90}. McKay H. A. C., Pike E. W. A., Walton G. N.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1955, № C/R, 174, 1 p. (англ.)

Из смеси изотопов, содержащих Y^{90}, удаляют или $Sr^{89,90}$ в форме $Sr(NO_3)_2$ в 80%-ном р-ре HNO_3 или Y^{90} при помощи NH_4OH, не содержащего CO_3^{2-} на носителе $Fe(OH)_3$, а затем определяют интенсивность β-излучения выделенной в форме карбоната смеси Sr^{89} и Sr^{90}. Отношение Sr^{89} : Sr^{90} находят по пересечению вертикальной прямой, отстоящей от оси ординат на —8 *мг/см²* Al (поправка на поглощение β-излучения окошком Г.— М.-счетчика) соответствующими кривыми, получаемыми графич. методом на основании кривой β-излучения, снятой немедленно, при помещении Al-фольги между осадком и окошком счетчика и представляющей собой сумму кривых β-излучения для Sr^{89} и Sr^{90}. Д. К.

58418. Новый метод разделения магния, кальция, стронция и бария хроматографией на бумаге. I. Стефанович, Янич (Нов начин за одвајање магнезијума, калцијума, стронцијума и баријума помоћу хроматографије на хартији. Део I. Стефановић Ђорђе, Јањић Томислав), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 1, 569—575 (серб., рез. англ.)

Для разделения Mg, Ca, Sr и Ba (в форме 0,4 *M* р-ра хлоридов) использован метод хроматографии в восходящем потоке на необработанной и пропитанной бумаге ватман № 2 (при 20—22°). В качестве р-рителей использованы смеси А (85 *мл* абс. C_2H_5OH + 15 *мл* воды), В (90 *мл* абс. C_2H_5OH + 10 *мл* воды) и С(95 *мл* абс. C_2H_5OH + 5 *мл* воды). Полоски бумаги предварительно погружали в 2 н. р-р KCl, NaCl, KBr, CH_3COONH_4 или $NaNO_3$ и сушили на воздухе. Полученные значения R_f табулированы. Разделение катионов достигается, если разность между значениями R_f составляет для Ba — Sr>0,10, для Ca — Mg>0,12. Для обнаружения пятен высушенные хроматограммы погружали в р-р пирогаллола (0,3 *г* пирогаллола растворяют при кипении в 10 *мл* C_2H_5OH + 1—2 *мл* конц. NH_4OH). Анализ продолжается 3 часа. М. П.

58419. Спектрофотометрическое титрование комплексоном III. Часть II. Определение магния, кальция, цинка, кадмия, титана и циркония. Суитсер, Брикер (Spectrophotometric titrations with ethylenediaminetetraacetic acid. II. Determination of magnesium, calcium, zinc, cadmium, titanium, and zirconium. Sweetser Philip B., Bricker Clark E.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 1, 195—199 (англ.)

Спектрофотометрический метод определения конечной точки использован при титровании р-ром комплексона III (I) суммы Ca^{2+}+ Mg^{2+}+ Cd^{2+}+ Zn^{2+} или любого из вышеперечисленных элементов в р-рах забуференных NH_4Cl-NH_4OH (222—228 *мμ*), Ca^{2+} в присутствии Mg^{2+} (234 *мμ*) и Cd^{2+} в присутствии Zn^{2+} (236 *мμ*) в р-ре NaOH. Разработан косвенный метод определения Zr, основанный на добавлении избытка **I** в р-р Zr и оттитровании непрореагировавшего **I** р-ром Fe^{3+} со спектрофотометрич. обнаружением конечной точки (520—525 *мμ*) для системы Fe^{3+}— салициловая к-та (Сообщение I см РЖХим, 1954, 40022). Спектрофотометрич. метод обнаружения конечной точки допускает употребление р-ров **I** с конц-ней ⩽0,001 *M* даже при общем объеме титруемого р-ра 100 *мл*. Т. Л.

58420. О затруднениях, вызываемых большими количествами железа при комплексометрическом титровании кальция и магния. Соза (Acerca das perturbações provocadas por quantidades maiores de ferro nas titulações complexométricas do cálcio e do magnésio. Sousa Arthur de), Rev. Fac. ciênc. Univ. Lisboa, 1955, **B4**, № 1-2, 88—94 (порт.; рез. франц.)

Для определения Ca и Mg в присутствии большого кол-ва Fe^{3+} его восстанавливают в кислой среде (pH

2—3) твердой аскорбиновой к-той и маскируют Fe^{2+} добавлением KCN. Разбавляют до 250 *мл*, прибавляют 20 *мл* буферного р-ра (13,4 *г* NH_4Cl и 88 *мл* конц. NH_4OH разбавляют до 250 *мл*) и нагревают до 80°. Прибавляют избыток 0,1 *M* комплексона III и индикатор эриохром черный Т и титруют 0,1 *M* $MgCl_2$ до перехода окраски из сине-зеленой в яркокрасную. Результаты тождественны с получаемыми комплексометрич. методом в отсутствие Fe. Б. А.

58421. **Ускоренный метод открытия и определения магния в чугуне. Ш а й о** (Gyors módszer Mg kimutatására es meghatározására az öntöttvasban. S a j ó I s t v á n), Kohász. lapok, 1953, **8**, № 11, Öntöde, 225 (венг.)

58422. **Комплексометрический метод определения магния в доменных и мартеновских шлаках. Б а з и л е в с к а я И. Н.**, Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 5, 548—549

Навеску шлака растворяют в конц. HCl, отделяют SiO_2, в фильтрат добавляют конц. HNO_3 и в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$ осаждают NH_4OH Fe, Al и Mn. Ca осаждают в аммиачном р-ре $(NH_4)_2C_2O_4$, в фильтрате определяют Mg титрованием р-ром комплексона III в присутствии эриохром черного. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты и удобен при массовых анализах. Т. Л.

58423. **Некоторые замечания к определению магния с помощью тиазолового желтого. Г о ф ф и н е** (Quelques considérations sur le dosage du magnésium par la méthode au jaune thiazol. G o f f i n e t A.), Bull. Inst. agron. et atat. rech. Gembloux, 1955, **23**, № 2, 166—175 (франц.)

Изучено мешающее влияние ряда ионов на результаты спектрофотометрич. определения Mg в виде лака $Mg(OH)_2$ с тиазоловым желтым (**I**). Аналогично Mg с **I** реагируют Mn, Fe и Cu — значительно, а P — сравнительно немного понижают интенсивность окраски лака. При этом кривая зависимости оптич. плотности лака от кол-ва Fe и Cu сначала резко спадает, а затем идет почти параллельно оси конц-ий. Введением соответствующих этому участку кривой добавок мешающих элементов элиминируют их влияние при определении Mg. Добавки Ca сначала увеличивают, а затем уменьшают интенсивность окраски лака. Для определения Mg в золе растений ее растворяют при нагревании в смеси $HNO_3 + HClO_4$, р-р фильтруют и разбавляют до 250 *мл*. К аликвотной части полученного р-ра добавляют 6 *мг* Ca, 200 γ Mn и не менее 200 γ Fe. Добавки Cu не вводят, поскольку содержание этого элемента в анализируемых образцах было незначительным. Затем к р-ру добавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра сахарозы, 25 *мл* р-ра, содержащего 0,4 % $NH_2OH \cdot HCl$ + 0,05% KH_2PO_4 + 0,8% поливинилового спирта (для стабилизации суспензии лака), 10 *мл* 0,2%-ного р-ра **I** и 25 *мл* 4 н. NaOH. Смесь разбавляют до определенного объема водой, взоалтывают и через 15 мин. спектрофотометрируют при 550 *мμ*. Н. П.

58424. **Спектрохимическое определение магния и бериллия в алюминиевых сплавах с применением вращающегося дискового электрода. Х е й** (The spectrochemical determination of magnesium and beryllium in aluminium alloys using a rotating disc electrode. H a i g h N.), Metallurgia, 1955, **52**, № 311, 154—156 (англ.)

Описано устройство вращающегося угольного электрода диам. 12 *мм*, толщиной 3 *мм* для анализа р-ров. Для предохранения от коррозии вал из нержавеющей стали, несущий диск, покрывают иридиевой платиной. Применение металлич. противоэлектрода вместо угольного снижает фон спектра. При фотографировании спектров одного и того же р-ра дисковый электрод не меняется, верхний электрод меняют после каждой экспозиции. Существенно сохранять постоянную глубину погружения вращающегося электрода в р-р (~1,5 *мм*). Mg и Be в содержаниях от 0,001 до 0,05% определяют по линиям: Mg 2852—Al 3050, Be 2651 — Al 2652, Be 3130 — Al 2660 A. Спектр возбуждают конденсированной искрой (15 *кв*, 0,06 *мгн*, 0,005 *μф*), межэлектродный промежуток 3 *мм*, ширина щели 25 *μ*, экспозиция 45 сек. Применяют средний кварцевый спектрограф фирмы Хильгер. Погрешности определений от 1,6 до 7,2%. Н. С.

58425. **Спектрофотометрический метод определения бериллия в берилле. П о л л о к** (An absorptiometric method for the determination of beryllium in beryl. P o l l o c k J. B.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 45—48 (англ.)

Для определения Be к 2 *г* NaF, расплавленного в закрытом Pt-тигле и охлажденного, добавляют 0,5 *г* берилла. После сплавления смеси (5—10 мин.) добавляют 3—3,5 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают в вытяжном шкафу до паров SO_3 и удаления HF. Охлажд. тигель переносят в стакан, приливают 150 *мл* воды и нагревают до растворения содержимого. Добавляют 20 *г* винной к-ты, затем 12 *г* NaOH (в 2 порции), охлаждают, подщелачивают 50%-ным р-ром NaOH и после добавления 5 *г* NaOH разбавляют р-р до 250 *мл*. К аликвотной части р-ра добавляют *n*-нитробензолазоорсин и измеряют оптич. плотность в 2-*см* кювете спеккер-фотометра с W-лампой и фильтром кодак № 4. Результаты описанного и весового методов практически совпадают. Б. Т.

58426. **Качественное определение бериллия в отсутствие посуды из драгоценных металлов. О ж и г о в Е. П., В е д е р н и к о в а Т. И.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 111 —113

Для открытия Be сплавляют в Fe-чашке в течение 3 мин. несколько *мг* испытуемого в-ва с 3—5-кратным кол-вом бифторида калия. После охлаждения плав выщелачивают 2 *мл* воды (при наличии Ni — 0,25 н. NaOH), фильтруют, каплю фильтрата помещают на обработанную парафином белую фарфоровую пластинку и приливают каплю р-ра 50 *мг* хинализарина (**I**) в 100 *мл* 10%-ного NH_4OH. Параллельно проводят контрольный опыт с каплей воды или р-ра щелочи. При наличии Be р-р окрашивается в синий цвет. Для лучшего распознавания окраски при незначительном содержании Be после добавления **I** добавляют каплю р-ра Br_2. В отсутствие Be обесцвечивание наступает раньше, так как соединение **I** со щелочью менее устойчиво, чем его соединение **I** с Be в щел. р-ре. Метод применим в полевых условиях. Б. Т.

58427. **О фотометрическом определении меди в железном метеорите. Т и т ц е, Х е х т** (Über die photometrische Bestimmung des Kupfergehaltes eines Eisenmeteoriten. T i t z e H., H e c h t F.), Mikrochim. acta, 1954, № 3-4, 453—459 (нем.; рез. англ., франц.)

При разработке метода пользовались синтетич. смесями, содержащими 93% Fe и 5,7% Ni. К испытуемому р-ру прибавляли 1 *г* NH_4Cl и выпаривали досуха; охлажд. остаток обрабатывали 10 *мл* 2 н. $CH_2ClCOOH$, добавляли 10 *мл* 1 н. CH_3COONa и 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 (общий объем р-ра 25—30 *мл*, pH 2,65). Через р-р пропускали быстрый ток H_2S (1,5—2 часа); через ~18 час. осадок отфильтровывали, промывали водой и сжигали фильтр. Фильтрат выпаривали до 25 *мл*, добавляли 0,7 *мл* 30%-ной H_2O_2 и снова пропускали H_2S. Остаток после прокаливания обрабатывали 2 *мл* HCl (уд. в. 1,125) и несколько раз выпаривали досуха. Затем остаток обрабатывали 0,5 *мл* HCl, добавляли 5 *мл* воды и 2 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,96). Смесь выдерживали 10 мин. на водяной бане, фильтровали, осадок $Fe(OH)_3$ растворяли на фильтре HCl и снова повторяли осаждение. Объединенный фильтрат встряхивали с 0,2 *мл* CH_3COOH

(уд. в. 1,040), 0,15 *мл* 40%-ного р-ра NH_4SCN и 0,15 *мл* пиридина, добавляли 2 *мл* $CHCl_3$, переносили хлороформный слой в кювету и колориметрировали с красным фильтром, употребляя для сравнения $CHCl_3$. При анализе метеорита навеску 0,3—0,4 *г* растворяли в конц. HCl и 30%-ной H_2O_2 и выпаривали с 1 *г* NH_4Cl. Далее анализ вели, как описано выше. Содержание Cu в метеорите из Монт-Джой составило 0,032%. Метод применим для определения небольших кол-в Cu в присутствии большого кол-ва Fe. Т. Л.

58428. **Определение меди в алюминиевых сплавах при помощи бромистоводородной кислоты. Нильш, Бёльц** (Die Bestimmung des Kupfers mit Bromwasserstoffsäure in Aluminiumlegierungen. Nielsch W., Böltz G.), Aluminum (Düsseldorf), 1954, **30**, № 8/9, 341—345 (нем.)

При определении Cu в Al-сплавах при помощи HBr в фотометре Elko II, для выделения Cu цементацией с порошкообразным Pb (ASTM, Methods for Chemical Analysis of metals, 1950) необходимо, чтобы конц-ия HCl составляла 4—6%, объем р-ра 40—80 *мл*, продолжительность цементации 15 мин. После осторожного кипячения цементированного остатка со смесью Br_2-HBr следует добавить небольшое кол-во р-ра Br_2 в HBr. Для определения 0,02—1% Cu навеску сплава 0,5 *г* растворяют в 15 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, охлаждают, добавляют к 25 *мл* HCl (1 : 1) и кипятят до растворения солей. Добавляют 1 *мл* 30%-ной H_2O_2 и удаляют избыток H_2O_2 и Cl_2 кипячением. Р-р разбавляют до 80 *мл*, добавляют 1 *г* порошкообразного Pb, кипятят 15 мин., охлаждают, декантируют, промывают цементированный остаток дважды водой, добавляют 20 *мл* 56%-ной HBr и 5 *мл* смеси Br_2-HBr (50 *мл* Br_2 разбавляют 56%-ной HBr до 500 *мл*). После осторожного удаления избытка Br_2 кипячением добавляют 1 *мл* смеси Br_2-HBr (2 *мл* Br_2 разбавляют 56%-ной HBr до 500 *мл*) и разбавляют 56%-ной HBr до 50 *мл*. Фотометрируют в 2-*см* кювете. При определении 0,005—0,1% Cu навеску 5 *г* растворяют в 30 *мл* 20%-ного NaOH, кипятят 2 мин., добавляют к 50 *мл* HCl (1 : 1) и далее, как описано выше. При определении 0,01—0,5% Cu навеску 1 *г* растворяют в 15 *мл* 20%-ного NaOH, кипятят 2 мин., добавляют к 25 *мл* HCl (1 : 1) и далее, как описано выше. Метод проверен на различных Al-сплавах и даны весьма точные результаты. Определение продолжается $\leqslant$1 час. Т. Л.

58429. **К вопросу о фотометрическом определении меди с бромистоводородной кислотой. Нильш, Бёльц** (Zur photometrischen Bestimmung des Kupfers mit Bromwasserstoffsäure. Nielsch Walter, Böltz Gerhard), Z. analyt. Chem., 1954, **142**, № 2, 94—102 (нем.)

Изучено влияние конц-ии HBr на оптич. плотность р-ров бромидного комплекса Cu и установлено, что конц-ия HBr должна составлять минимум 51%. Замена HBr р-ром NaBr не рекомендуется вследствие появления мути и непостоянства оптич. плотности р-ров. Присутствие 0—8 *мл* H_3PO_4 и 0,2 *мл* конц. HCl в 100 *мл* испытуемого р-ра не мешает. При употреблении спектрофотометров со стеклянным монохроматором кривая светопоглощения характеризуется двумя максимумами (при 510 и 580 *мμ*), вследствие чего рекомендуется пользоваться фотометром Элько II с 2-*см* кюветой, с Hg-лампой и фильтром Hg 546 или с лампой накаливания и фильтрами S 53 E и S 49 E. Закон Бера выполняется при конц-ии Cu 2—250 *γ/мл*. Колебания т-ры в интервале 10—30° не влияют на оптич. плотность р-ров. Оптич. плотность р-ров не изменяется во времени. При 8 *γ/мл* Cu максим. отклонение при измерении экстинкции составляют ± 0,0002 ед. экстинкции. Погрешность определения ± 0,01% Cu. Т. Л.

58430. **Новый быстрый и точный весовой метод определения меди. Спаку, Антонеску** (O nouă metodă rapidă şi precisă de dozare gravimetrică a cuprului. Spacu G., Antonescu El.), Studii şi circetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 161—165 (рум.; рез. русс., франц.)

Медь осаждают смесью водн. р-ров анилина и NH_4SCN. Полученный оливково-зеленый осадок $[CuAn_2(SCN)_2]$ отфильтровывают через тигель, промывают спиртом и абс. эфиром, высушивают в вакууме и взвешивают. Погрешность не превышает 0,07%. В. С.

58431. **Новый органический реактив для весового определения меди. Сингх** (A new organic reagent for gravimetric estimation of copper. Singh R. P.), Current Sci., 1955, **24**, № 6, 208—209 (англ.)

0,8%-ный водн. р-р аммонийной соли дифенилдитиовиолуровой к-ты количественно осаждает ион Cu^{2+} при pH 7,2—8,0. Средняя ошибка весового определения ~0,3%. В. С.

58432. **Седиментационный метод определения калия и аммония. Каплан, Шнерб** (Sedimetric method for potassium and ammonium determination. Kaplan D., Schnerb J.), Bull. Res. Council Israel, 1955, **4**, № 4, 397—398 (англ.)

Седиментационный метод определения K в смесях хлоридов, основанный на малой растворимости калиевых квасцов в конц. р-ре $Al_2(SO_4)_3$ (РЖХим, 1955, 18965), использован для определения K в смесях сульфатов и нитратов. 25 *г* сульфата калия растворяли в воде, р-р разбавляли до 250 *мл*, 10 *мл* р-ра (~1 *г* соли) смешивали с 15 *мл* р-ра $Al_2(SO_4)_3$ (уд. в. 1,33 при т-ре 25°) и регистрировали объем осадка квасцов при 20 и 25° после центрифугирования (1500 об/мин). Кол-во K_2SO_4 определяли при калибровочной кривой; в присутствии >10% KCl строили особые калибровочные кривые. При анализе нитрата калия 20 *г* соли растворяли в воде и р-р разбавляли до 100 *мл*. 5 *мл* р-ра употребляли для определения объема осадка квасцов. В присутствии >10% KCl строили особые калибровочные кривые. Метод применен для определения NH_4^+; для осаждения употребляли р-р в объеме, соответствующем 0,5 *г* аммониевой соли. Т. Л.

58433. **Радиометрическое определение калия. Коренман И. М., Зорин Е. П.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 12, 1419—1421

Применялась кювета в виде полого латунного цилиндра диам. 36 *мм*, длиной 110 *мм*, с тремя отверстиями; через боковые отверстия диам. 21 *мм* проходит β-трубка; верхнее отверстие 106×21 *мм* служит для введения порошка соли; кювета короче β-трубки на 2—3 *см*, кювета позволяет повысить измеряемую активность до 33 имп/мин на 1% K. Установлено, что воздушно-сухой и высушенный при 105° KCl имеет одинаковую активность; последняя практически не зависит от степени измельчения соли, от характера аниона и от присутствия больших кол-в Pb. Для определения содержания K в различных смесях помещали смесь в кювету, измеряли интенсивность счета и % K находили делением последней (за вычетом фона) на 33,2. В качестве эталонов использованы чистый перекристаллизованный KCl (52,4% K) или $K_2Cr_2O_7$ (26,6% K). А. З.

58434. **Методы определения натрия и калия при исследовании пригодности воды для котлов.**— (Methods for determining sodium and potassium in boiler availability investigations.—), J. Inst. Fuel, 1955, **28**, № 178, 550 (англ.)

Для определения щел. металлов (I) уголь озоляют или подвергают мокрому сожжению, экстрагируют I методом Берцелиуса и удаляют мешающие тяжелые металлы осаждением и центрифугированием или выделяют I в форме, удобной для анализа, с помощью ионообменных смол. Определение I осуществляют пламен-

нофотометрич. методом. С некоторыми изменениями метод пригоден и для определения I в окалинах, накипи и т. д. В. К.

58435. **Практические указания к пламеннофотометрическому определению натрия и калия в стекле. Унгер, Унгер** (Bemerkungen zur flammenphotometrischen Natrium- und Kalium-Bestimmung in Glas. Unger Ilse, Unger Leopold), Glastechn. Ber., 1956, **29**, № 1, 15 (нем.)

Распыляемый р-р (РЖХим, 1956, 29767), получаемый из 110 *мг* стекла (содержащего $\leqslant$18% Na_2O и $\leqslant$2,4 K_2O) обработкой HF и $H_2C_2O_4$, после разбавления до 500 *мл* должен содержать в 100 *мл* р-ра $\leqslant$4 *мг* Na_2O и 0,5 *мг* K_2O; при данной конц-ии определяемых элементов затруднения устраняются и погрешность составляет $\pm$0,5%. Б. Т.

58436. **Модифицированный пламенный фотометр для микроопределения натрия и калия. Соломон, Кейтон** (Modified flame photometer for microdetermination of sodium and potassium. Solomon A. K., Caton David C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1849—1850 (англ.)

Заменой в спектрофотометре Бекмана (модель DU) с пламеннофотометрич. приставкой фотоэлемента на фотоумножитель, с последующей подачей электрич. сигнала через вибрационный электрометр на самописец Брауна, достигнуто значительное повышение порога чувствительности пламеннофотометрич. метода определения микроколичеств Na и K. Na определяют по спектральной линии 589 *mμ*, K — по линии 768 *mμ*. Спектральная чувствительность фотоумножителя в области указанных длин волн составляет $\sim$76% для Na и $\sim$ 2% для K. Погрешность определения Na в образцах объемом 1 *мл* с конц-ией 100 *μмоль/л* равняется 0,6%, а при образцах объемом 0,5 *мл* с конц-ией 1 *μмоль/л* 1,4%. Погрешность определения K при образцах объемом 0,5—0,3 *мл* с конц-ией 6 *μмоль/л* составляет 1,5%, а с конц-ией 0,6 *μмоль/л* 8%. Определение K в области конц-ий 0—16 *μмоль/л* возможно в присутствии 100 *μмоль/л* Na. А. Г.

58437. **Исследование минеральной воды. I. Определения ионов натрия методом пламенной спектрофотометрии. Исидатэ, Масико, Канродзи** (鑛泉の研究.第1報.焰光分光々度法によるナトリウムイオンの定量. 石舘守三, 益子安, 甘露寺泰雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 12, 1492—1496 (япон.; рез. англ.)

Определение Na^+ в воде соляных источников методом пламенной фотометрии дает хорошие результаты при доведении pH пробы до 4 для удаления CO_2 и H_2S и пропускании ее через ионит амберлит IRA-410 в Cl-форме. Метод применим для анализа нейтр. соляных источников Японии и дает более точные результаты, чем получаемые при хим. анализе. Продолжительность определения невелика. Т. Л.

58438. **К вопросу о пламеннофотометрическом определении щелочных металлов. Пунгор, Запп** (Adatok az alkálifémek lángfotometriás méréséhez. Pungor Ernö, Zapp Erika Éva), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 12, 421—427 (венг.), Acta chim. Acad. sci. hung, 1956, **10**, № 1—3, 179—191 (нем.)

Исследовано пламеннофотометрич. определение щел. металлов и установлено, что Li, Na и K могут быть определены при совместном присутствии с помощью пламенного фотометра Бекмана; при определении остальных щел. металлов возникают неизбежные затруднения. При определении Na для приготовления р-ров следует пользоваться посудой из стекла, не содержащего Na. См. также РЖХим, 1956, 22685, 32754. Т. Л.

58439. **К определению очень малых количеств урана в горных породах и природных водах. Хехт, Коркиш, Патцак, Тиард** (Zur Bestimmung kleinster Uranmengen in Gesteinen und natürlichen Wässern. Hecht F., Korkisch J., Patzak R., Thiard A.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1283 —1309 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод колич. отделения U от Fe^{3+}, Th, редкоземельных элементов, Pb, Ca и Mg, частично переходящих в эфирный слой при однократном экстрагировании U, из р-ра HNO_3, основан на способности U образовывать при pH 4,25—5,25 отрицательно заряженный ацетатный комплекс, сорбируемый сильноосновным анионитом амберлит I. R. A.-400. Смолу, отмытую от Fe р-ром HCl, переводят в CH_3COO-форму промыванием 20 *мл* 1 н. CH_3COONa и 20 *мл* буфера с pH 5 (10 *мл* 0,1 н. HCl, 6 *мл* 1 н. CH_3COONa, 4 *мл* H_2O). Эфирный экстракт, содержащий $<$43 γ U, выпаривают на водяной бане, растворяют в 5 *мл* 4 н. HCl, добавляют 45 *мл* H_2O, 70 *мл* 2,5 н. р-ра CH_3COONa и пропускают через колонку диам. 6 *мм* и высотой 12 *см* со скоростью 2 *мл/мин*. Колонку промывают 100 *мл* буферного р-ра с pH 5, 50 *мл* H_2O и элюируют U 100 *мл* 0,8 н. HCl. При конц-ии U $<$1 γ проводят вторичное разделение. Определение заканчивают полярографич. методом по высоте каталитич. волны NO_3^-, возникающей в присутствии U между —0,5 и —2,0 *в*. Элюат выпаривают досуха на водяной бане, растворяют в 10 *мл* 0,01 н. HNO_3, удаляют O_2 пропусканием N_2 в течение 10—15 мин. и полярографируют. Точность определения 0,1—10 γ U в горных породах и природных водах $\pm$ 5%. Н. Ч.

58440. **Определение урана, в частности в сланцах и кольме. Кяярик** (Determination of uranium, especially in shale and kolm. Käärik Kaljo), Suomen kem., 1956, **29**, № 1, B1—B2 (англ.)

Шведские глиноземистые сланцы и минерал кольм содержат соответственно 0,005—0,03 и 0,05—0,4% U, присутствующего в растворимой в к-тах форме и 10—70% органич. в-в. Для извлечения U пробу сланца 5 *г* кипятят со смесью 15—20 *мл* конц. HNO_3 и 25—30 *мл* 70%-ной $HClO_4$; пробу кольма 0,5 *г* кипятят с меньшим кол-вом аналогичной смеси, но с добавкой $NaNO_3$ ($<$1 *г*) для улучшения растворимости фосфатов. Золу растворяют в смеси $HClO_4$, HNO_3 и HF двукратным упариванием досуха. Из р-ров U экстрагируют эфиром, который затем отгоняют и определяют U полярографически, применяя в качестве фона р-ры: 1) 0,05 *M* по $HClO_4$, 0,1 *M* по $NaClO_4$, содержащий 0,01% кофеина (I); 2) 0,1 *M* по $H_2C_2O_4$, 0,1 *M* по $HClO_4$, 0,01 *M* по $NaClO_4$, содержащий 0,01% I; 3) 0,1 *M* по $H_2C_2O_4$, 0,1 *M* по H_2SO_4, 0,05 *M* по Na_2SO_4, содержащий 0,01%-ный I (последний фон особенно пригоден для р-ров, содержащих фосфаты). Высота волны при употреблении фона 2 и 3 вдвое больше, чем при употреблении фона 1. Б. З.

58441. **О новом реактиве на катион марганца — манганоне ИРЕА. Сообщение I. О некоторых азометинах как реактивах на катионы. Лукин А. М., Осетрова Е. Д. Сообщение II. К вопросу о химизме взаимодействия салицилаль-*о*-аминофенола (манганона ИРЕА) с катионом двухвалентного марганца. Каранович Г. Г., Лукин А. М., Осетрова Е. Д., Черницкая Р. Е. Сообщение III. Колориметрическое определение малых количеств двухвалентного марганца салицилаль-*о*-аминофенолом (манганоном ИРЕА). Каранович Г. Г.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 3—9, 10—13, 14—17

I. Путем конденсации стехиометрич. кол-в салицилового альдегида с соответствующими *о*-замещенными анилина получены салицилаль-*о*-аминофениларсоновая к-та (II), салицилальантраниловая к-та (III) и салицилаль-*о*-аминофенол (III). Путем замены в III одного или

обоих бензольных ядер на нафталиновые получены салицилаль-2-окси-1-нафтиламин (**IV**), 2'-оксинафталь-2-окси-1-нафтиламин (**V**) и *o'*-оксинафталь-*o*-аминофенол (**VI**). Полученные соединения и диоксиазобензол (**VII**) исследованы в качестве колориметрич. реактивов на катионы Cu (2+), Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg (2+), Al, Se, Ga, Tl (1+), Sn (4+), Pb (2+), Ti (4+), Zr, Th, As (5+), Sb (3+), Bi, V (4+), Cr (3+), Mo (6+), W (6+), U (6+), Mn (2+), Fe (3+), Co, Ni, Ru (3+), Rh, Pd, Os, Ir и Pt. **I** в кислой среде достаточно интенсивно реагирует лишь с Se, Ti (3+) и Fe (3+); **II** дает малочувствительные цветные р-ции; **III** образует при pH 9,6—11,6 коричневые комплексы с Fe (3+), Mn (2+), Cu (2+), Ti (4+), Co (2+) и Ni(2+); **IV** и **V** для колориметрич. определений непригодны, так как комплексы катионов с **IV** быстро изменяют свою окраску, а **V** малорастворим; **VI** дает цветные р-ции с теми же катионами, что и **III**, но р-ция протекает в более узких пределах pH; **VII** дает цветные р-ции с теми же катионами, что и **III**, а также с Zn, Al, Ga, Pd, Cr, Mo и Pd, но **VII** обладает малой избирательностью. Чувствительность **III** на Mn составляет 0,25 γ Mn^{2+} в 5 *мл* р-ра, в связи с чем **III** под названием манганон ИРЕА предложен в качестве реактива на Mn^{2+}. Установлено, что азосоединения по сравнению с азометинами обладают способностью взаимодействовать при прочих равных условиях со значительно большим числом катионов и при этом образуют более интенсивно окрашенные соединения.

II. Установлено, что переход желтой окраски 0,05%-ного спирт. р-ра манганона ИРЕА (**VIII**) при pH 9,6—11,6 в коричневую происходит в результате окислительно-восстановительной р-ции под действием O_2 воздуха. Это р-ция каталитически ускоряется в присутствии Mn^{2+}, причем ускорение пропорционально конц-ии Mn^{2+} (при 0,2—8 γ в 5 *мл*). Введение восстановителей (напр., формалина) позволяет прервать р-цию окисления **VIII** и стабилизировать полученную окраску р-ра, а затем колориметрировать р-р или фотометрировать его при 428 *мμ*. Р-ция **VIII** с Mn^{2+} обусловлена окислением в первую очередь *o*-аминофенольной группировки **VIII**.

III. Для визуального колориметрирования 0,25—8 γ Mn^{2+} в 5 *мл* приготовляют стандартную серию р-ров, содержащих 0; 0,25; 0,5, 1, 2, 4 и 8 γ Mn^{2+}, добавляют к ним по 1 *мл* 10%-ного р-ра NH_4Cl, разбавляют до 4,5 *мл*, добавляют по 4 капли 0,05%-ного спирт р-ра **VIII** и по 0,2 *мл* 20%-ного р-ра NaOH. Через 10 мин. добавляют по 0,3 *мл* 40%-ного р-ра формалина. Окраску аналогично приготовленного в аналогичных условиях р-ра пробы сравнивают с окрасками стандартной серии. Щел. металлы не мешают. Не мешают в кол-вах (Mn : M) до 1 : 200 As, Cd; до 1 : 100 Ag, Mo; до 1 : 50 Zn, Al и Hg^{2+}; могут присутствовать также до 1 : 100 Cr^{3+}, Ba^{2+}; до 1 : 50 Fe^{3+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} при условии маскировки их сегнетовой солью. В присутствии Pb определение возможно лишь при pH>14, однако при этом чувствительность понижается до 6 γMn^{2+}; Co и Cu мешают. Б. З.

58442. **Пламеннофотометрическое определение марганца. Диппел, Брикке**р (Flame photometric determination of manganese. Dippel William A., Bricker Clark E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1484—1486 (англ.)

Пламеннофотометрический метод определения Mn в различных р-рах сложного хим. состава основан на измерении интенсивности (И) излучения спектральной линии Mn 403,3 *мμ* с помощью спектрофотометра Бекмана (модель DU), снабженного пламеннофотометрич. приставкой и фотоумножителем. Влияние на И излучения марганца PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, ClO_4^-, Cu^{2+} и др. исключают умножением результатов на поправочный коэфф., который определяют предварительно методом добавок. Этот коэфф., величина которого, как правило, бывает >1, представляет собой отношение действительно добавленного к исследуемому р-ру кол-ва Mn к кол-ву, найденному по значению И излучения по калибровочной кривой. Влияние излучения фона устраняют вычитанием среднего значения И этого излучения, измеренного при 400 и 406 *мμ* (близких к линии Mn 403,3 *мμ* и лежащих по обе ее стороны), из И общего излучения при 403,3 *мμ*. Метод по точности превосходит все методы, основанные на эмиссионной спектрографии, и, хотя эта точность может быть превзойдена в спектрофотометрич. и объемных методах для Mn, пламеннофотометрич. метод имеет значительные преимущества перед ними в простоте и быстроте. Затрата времени после подготовки р-ра для анализа на измерение ⩽20 мин. Метод применим для анализа минералов, руд, сталей, сплавов цветных металлов и т. д. А. Г.

58443. **Быстрый объемный метод определения железа в присутствии мешающих ионов. Састри, Калидас** (Rapid volumetric method for the estimation of iron in presence of interfering ions. Sastri M. N., Kalidas Ch.), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 3, 181—184 (англ.)

Метод основан на фотохим. восстановлении Fe (3+) с $Na_2C_2O_4$ и титровании Fe^{2+} р-ром $NaVO_3$. К анализируемому р-ру прибавляют 0,1 н. $Na_2C_2O_4$ (3—4-кратный избыток по отношению к Fe), 10 *мл* 6 н. H_2SO_4, смесь выдерживают на солнечном свету 15—20 мин. (желтая окраска исчезает), прибавляют 0,5 *мл* 0,1%-ного р-ра дифенилбензидина в конц. H_2SO_4 (без NO_3^-), 5 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,75) и титруют до сине-фиолетовой окраски 0,05 н. р-ром $NaVO_3$, приготовленным по ранее описанному методу (Gopala Rao G., Madhusudana Rao V., Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1946, **12**, 217). Определению не мешают Cr, Ti, W, Mo, Mn, Co, Ni и F^-. Установлено, что предложенное ранее (Szebellédy L., Z. analyt. Chem., 1930, **81**, 97) использование NaF вместо H_3PO_4 дает точные результаты в присутствии Mo, если отношение Fe : Mo > 3 (по весу); в присутствии V результаты немного завышены. Метод применим для быстрого и точного определения Fe в сплавах и рудах. А. З.

58444. **Заметка о реакции между 2,2'-дипиридилом и железом в присутствии органических веществ. Шницер, Делонг** (Note on the reaction of 2,2'-dipyridyl with iron in presence of organic matter. Schnitzer M., Delong W. A.), Canad. J. Agric. Sci., 1954, **34**, № 3, 324—325 (англ.)

Опытами с водн. вытяжками из листьев тополя, собранными в осеннее время года, показано, что результаты определения Fe^{2+} с 2,2'-дипиридилом отличаются от результатов определения с SCN^- и ферроном. Это объясняется тем, что в системах, содержащих окисляемые органич. соединения и ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, снижение активности Fe^{2+} за счет 2,2'-дипиридила вызывает увеличение потенциала окисления системы Fe^{2+}/Fe^{3+} и благоприятствует окислению органич. в-в, с одновременным восстановлением Fe^{3+}. Т. Л.

58445. **Спектрофотометрическое определение железа в ванадии, хроме, марганце, никеле и цинке. Скорость реакции с 1,10-фенантролином. Марджерум, Банкс** (Spectrophotometric determination of iron in vanadium, chromium, manganese, nickel, and zinc. 1,10-phenanthroline rate phenomena. Margerum D. W., Banks Charles V.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 1, 200—202 (англ.)

Метод определения Fe в металлич. V, Cr, Mn, Ni и Zn основан на низкой скорости р-ции между V, Cr и Ni с 1,10-фенантролином (**I**) и на высокой скорости образования комплексного соединения Fe (2+) с 3 молекулами **I**. Указанное комплексное соединение экстрагируют в форме перхлората нитробензолом и опре-

деляют спектрофотометрич. методом. При анализе металлич. Zn комплексное соединение Fe (2+) с I получают при pH 9 (NH_4OH). Т. Л.

58446. **Определение процентного содержания окислов железа в их смеси по данным рентгеноструктурного анализа. Швайковская Е. О.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 316—317

Для разработки метода определения магнитных и немагнитных фаз в смеси окислов железа образцы готовили из смеси 2 порошков — магнетита (Fe_3O_4) и гематита (Fe_2O_3) с содержанием каждого из указанных компонентов 10—90% (с интервалом 10%). Из полученных смесей изготовлены столбики диам. 0,8 *мм*. Рентгенографирование производили в обычной камере Дебая ($d = 57{,}3$ *мм*) на электронной трубке с Fe-анодом при напряжении 40 *кв*, силе тока в трубке 6 *ма*. Образец вращали. Полученные рентгенограммы фотометрировали. Интенсивность самой яркой линии принята за 1, а интенсивности остальных отнесены к ней. Интенсивности сравнивали по площадям кривых почернения. Для различных содержаний окислов находят линии одинаковой интенсивности. Приведена таблица зависимости между содержанием данной фазы (%) в определяемом образце и межплоскостным расстоянием. Относительная погрешность ~10%. Д. К.

58447. **Определение кобальта и никеля в марганцовых рудах и марганцовистых шлаках с помощью этилксантогената. Пилипенко А. Т., Боголюбский В. А.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 1, 97—99

Навеску руды с содержанием Со 0,03—1 *мг* нагревают с конц. HCl до разложения пробы, р-р упаривают, отфильтровывают SiO_2, фильтрат разбавляют до 30—50 *мл* и осаждают в делительной воронке тяжелые металлы (ТМ) 1 *М* р-ром ксантогената К. Добавляют 8 *мл* CCl_4 и экстракт ТМ в CCl_4 переносят в другую делительную воронку, промывают водн. слой 2 *мл* CCl_4, добавляют органич. слой к экстракту, промывают его 10—20 *мл* аммиачного р-ра тартрата (Fe и Ni переходят в водн. слой: Fe в форме тартратного комплекса, а Ni в форме аммиаката) и фильтруют. В присутствии Со экстракт имеет желто-зеленую окраску; оптич. плотность определяют при 435 *мμ*. Возможно также колориметрирование методом стандартных серий. В водн. фазе после разрушения ксантогенатов определяют Ni с помощью диметилглиоксима и окислителя. Навеску шлака с содержанием Со 0,03—1 *мг* и Ni 0,01—2 *мг* разлагают 5—10 *мл* царской водки, р-р упаривают досуха, добавляют 3—5 *мл* конц. HCl, вновь упаривают досуха, добавляют 5—7 *мл* конц. HCl, разбавляют до 20—30 *мл*, отфильтровывают остаток и далее ведут анализ, как указано выше. Погрешность определения Co ±0,04 *мг*, для Ni (0,1—2 *мг*) ±0,05 *мг*. Б. З.

58448. **Открытие палладия при помощи лаурилмеркаптана. Циглер, Глемзер** (Der Nachweis des Palladiums mit Laurylmercaptan. Ziegler Max, Glemser Oskar), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 1—2, 101—103 (нем.)

К 1 *мл* слабосолянокислой пробы добавляют 3—5 капель 2%-ного р-ра $C_{12}H_{25}SH$ в CH_3OH (хранят в атмосфере CO_2), встряхивают с 5 каплями $C_5H_{11}OH$; при наличии Pd появляется желтый слой на границе фаз или желтая окраска спирт. слоя. Чувствительность 0,3 γ Pd (при микроопределении с 0,2 *мл* жидкости 0,2 γ), предельное разбавление 1 : 3 000 000. Приведены последовательно кол-во Pd в γ, посторонний ион и его кол-во в γ, не мешающее открытию указанного кол-ва Pd: 0,6, Pt^{4+}, 285; 0,6, Rh^{3+}, 244; 1,0, Cu^{2+}, 500 (в среде H_2SO_4); 1,0, Fe^{3+}, 35 *мг* (маскируют KF); 1,0, Co^{2+}, 700; 1,0, Ni^{2+}, 18 *мг*; 5,0, Cd^{2+}, 1 *мг*; 1,0, Bi^{3+}, 80 *мг*; 1,5, Sb^{3+}, 20 *мг*; 3,0, Au^{3+}, 300 (вызывает красноватую окраску). Pb^{2+} предварительно осаждают (H_2SO_4) или после добавления реактива обрабатывают р-р смесью гептиловый-лауриловый спирт (2:5); при слабом нагревании соединение Pd растворяется с желтой окраской р-ра. Соли Hg (2+) удаляют прокаливанием. Т. А.

58449. **Колориметрическое определение платины при помощи реакции Фильда в присутствии Cu-катализатора. Бартоли** (Dosaggio colorimetrico del platino con la reazione di Field in presenza di Cu-catalizzatore. Bartoli Mario), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 1, 6—7 (итал.; рез. англ.)

Для колориметрич. определения Pt измеренный объем анализируемого р-ра $PtCl_4$ разбавляют ~15 *мл* воды, прибавляют 0,5 *мл* 1 н. HCl, 0,025 *мл* 0,4%-ного р-ра $CuSO_4$ и 2 *мл* 5%-ного р-ра NaJ. Погружают точно на 30 мин. в кипящую водяную баню, охлаждают струей водопроводной воды и разбавляют до определенного объема. Через 15 мин. колориметрируют на колориметре Дюбоска — Хеллиге, применяя в качестве стандартного р-р, содержащий 1% Pt. Б. А.

58450. **Колориметрическое определение платины при помощи хлорида двухвалентного олова. Милнер, Шипман** (Colorimetric determination of platinum with stannous chloride. Milner O. I., Shipman G. F.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1476—1478 (англ.)

Исследована природа колориметрич. р-ции между $PtCl_6^{2-}$ и $SnCl_2$ и установлено, что при кислотности 0,3 н. образуется смесь комплексов, содержащих Sn (2+) и Sn (4+). Для достижения максим. интенсивности окраски необходимо присутствие $SnCl_4$. Сделан вывод, что $SnCl_2$ действует исключительно как восстановитель, а измеряемая окраска развивается при р-ции между Pt^{2+} и $SnCl_4$. Окраска р-ра зависит от кислотности и продолжительности его стояния, а также от конц-ии реагирующих ионов; поэтому для получения воспроизводимых результатов необходим контроль условий р-ции. При кислотности р-ра 1,5—2,5 н. поглощение мало изменяется во времени и почти не зависит от конц-ии к-ты; в этом случае образуется комплекс, в состав которого входит только Sn (2+). В среде, 2 н. по к-те, добавление 1,0 *мл* 20%-ного р-ра $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при соотношении Pt : $SnCl_2$ = 1 : 300 обусловливает максим. интенсивность окраски (на 100 *мл* испытуемого р-ра употребляют 5 *мл* реактива). При 2—20 γ /*мл* Pt закон Бера выполняется. В среде, 2 н. по к-те, Rh мало мешает. Средний коэфф. поглощения (в единицах оптич. плотности при 405 *мμ* на 1 γ/*мл*) составляет 0,0398, среднеквадратичная погрешность ± 0,00044. В. Ш.

58451. **Критическое обсуждение метода определения водорода в алюминии и алюминиевых сплавах путем растворения их в смеси брома и сероуглерода. Маннхен, Фишер** (Kritisches zur Bestimmung von Wasserstoff in Aluminium und Aluminiumlegierungen nach der Lösungsmethode in Brom-Schwefelkohlenstoff. Mannchen W., Fischer W.), Metall, 1956, **10**, № 5—6, 191—195 (нем.)

Определение растворенного и связанного (гидрид) водорода в металлич. Al и Al-сплавах состоит в растворении исследуемого образца в смеси Br и CS_2 и последующем осаждении образовавшегося HBr р-ром $AgNO_3$ (Chrétien P. E. и др., Aluminium-Archiv, 1939, 23). Проверка показала, что несмотря на хорошую воспроизводимость результатов отдельных опытов, описанный метод не применим для определения абс. содержания H в алюминии, так как образование HBr идет не только за счет определяемого H, но и вследствие неподдающегося учету гидролиза первоначально образовавшегося Al_2Br_6 в присутствии следов влаги. Н. Ч.

58452. **Аналитическая химия. Определение бора. Исибаси, Нагаи** (分析化學. ホウ素の分析.

石橋雅義,永井外代士),化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 11, 4—8 (япон.)

Обзор за 1954 год. А. Н.

58453. **Микрометод определения углерода в металлах.** **Крюков П. А., Ренгартен Е. В.** (金屬中碳的微量測定法. Крюков П. А., Ренгартен Е. В.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 10, 485—487 (кит.) См. РЖХим, 1955, 40399.

58454. **Об одном способе колориметрического определения свободного цианида в гальванических ваннах.** **Хейльман** (Über ein Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung des freien Cyanids in galvanischen Bädern. Heilmann Gerhard), Metalloberfläche, 1955, 9, № 12, 208 (A) — 209 (A) (нем.) См. РЖХим, 1956, 25976.

58455. **Спектральное определение кремния в алюмоаммонийных квасцах.** **Малкова О. П., Рудневский Н. К.**, Завод. лаборатория, 1956, 22, № 2, 199—200

Квасцы смешивают с порошком угля в отношении 1 : 1. Пробу помещают в лунку шириной 4 *мм* и глубиной 0,5 *мм*, сделанную в угольной пластинке, перемещающейся во время экспозиции со скоростью 0,16 *см/сек*. Верхний электрод угольный. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при силе тока 6*а* и фотографируют на среднем спектрографе. Продолжительность экспозиции 35 *сек*. Аналатич. линии: Si 2516,12 — Al 2652,49А. Для определения Si в интервале конц-ий 10^{-4}—10^{-2}% достаточен предварительный обжиг электродов при силе тока 8 *а*. На щели прибора установлен 2-ступенчатый ослабитель. Г. К.

58456. **К вопросу об определении свободной двуокиси кремния (кварца) в горных породах и рудничной пыли шахт Восточного Донбасса.** **Щекатурина Л. Г., Кондратова В. П., Петрашень В. И.**, Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, 31, 79—85

При проверке метода определения свободной SiO_2 (кварц) с применением H_2SiF_6, предложенного Гурвиц и Подгайц (Завод. лаборатория, 1948, № 8, 935), получены завышенные результаты. Методика, предложенная Данильченко и Репа (Стекло и керамика, 1950, № 8, 10) для определения свободной SiO_2 в стекломассе с применением H_2SiF_6, применена к определению свободной SiO_2 (кварц) в горных породах после внесения изменений. При проверке ее на искусственных смесях получены удовлетворительные результаты. Разработана подробная пропись определения SiO_2 (кварца) в горных породах и рудничной пыли с применением 20%-ного р-ра Na_2S. Методика проверена на искусственных смесях, глинистых сланцах, песчаниках (осевшая пыль) и взвешенной пыли. Получена хорошая сходимость результатов. Метод может быть применен для определения свободной SiO_2 (кварца) в горных породах и во взвешенной рудничной пыли шахт восточного Донбасса. В. С.

58457. **Кондуктометрический метод для быстрого химического анализа системы азотная кислота — двуокись азота — вода.** **Мейсон, Тейлор, Ванго** (Conductometric method for rapid chemical analysis of the nitric acid — nitrogen dioxide — water system. Mason David M., Taylor Lois L., Vango Stephen P.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 7, 1135—1142 (англ.)

Метод основан на измерении при 0° с помощью спец. кондуктометрич. ячейки и обычного фабричного мостика уд. электропроводности двух образцов дымящей HNO_3, один из которых предварительно насыщен безводн. KNO_3 (система HNO_3 — NO_2 — H_2O — KNO_3) (1) с последующим нахождением состава системы HNO_3 — NO_2 — H_2O(2) с помощью графика или таблицы. График представляет собой 2 семейства взаимно пересекающихся кривых, являющихся геометрич. местами точек, отвечающих составам систем 1 и 2 с одинаковой уд. электропроводностью. Ортогональные оси — процентное содержание NO_2 (ось x) и H_2O (ось y) в системе 2. Точка пересечения линий, отвечающих величинам уд. электропроводности в системах 1 и 2, однозначно определяет состав системы 2 по NO_2 и H_2O. Конц-ию HNO_3 вычисляют по разности. Метод позволяет определять от 0 до ≤12 вес. % NO_2 при конц-ии H_2O≤ 10 вес. % и 12—20 вес. % NO_2 при конц-ии H_2O ≤6%. Абс. погрешность определения NO_2 и H_2O составляет ± 0,3%. Одно определение продолжается 15 мин. А. Г.

58458. **Определение аммиака и нитрата в почве.** **Бремнер, Шоу** (Determination of ammonia and nitrate in soil. Bremner J. M., Shaw K.), J. Agric. Sci., 1955, 46, № 3, 320—328 (англ.)

10—50 *г* почвы обрабатывают смесью 1 н. K_2SO_4-2 н. H_2SO_4 (А) из расчета 2 *мл* А на 1 *г* почвы (при большом содержании органич. в-в употребляют 4—5 *мл* А на 1 *г* почвы) при встряхивании на трясучке 2часа. Суспензию фильтруют, аликвотную порцию вытяжки (pH 1—1,5) 4—6 *мл*, содержащую ≤ 100 γ аммонийного N, помещают во внешнюю часть модифицированного микродиффузионного прибора Конвэя, в центральную часть которого вводят 1 *мл* 2%-ного р-ра H_3BO_3, содержащего смешанный индикатор (20 *г* H_3BO_3 растворяют в смеси 200 *мл* абс. спирта и 700 *мл* воды; к р-ру добавляют 20 *мл* смешанного индикатора, приготовленного растворением 0,033 *г* бромкрезолового зеленого и 0,066 *г* метилового красного в 100 *мл* абс. спирта; окраску р-ра доводят до слаборозовой добавлением 0,05 н. NaOH и р-р разбавляют 1 *л*). Затем во внешнюю часть прибора добавляют 3 *мл* свежеприготовленной 12%-ной суспензии MgO и прибор закрывают. Содержимое внешней части смешивают вращательным движением, и прибор переносят в термостат (25°). Через 24—36 час. в центральную часть прибора вносят 1 *мл* воды и р-р из нее титруют 0,005 н. H_2SO_4. Нитратный N определяют по разности, вычитая содержание аммиачного N из суммарного содержания N, определенного подобно аммиачному, но с добавлением в наружную часть прибора перед внесением MgO 1 *мл* р-ра $Ti_2(SO_4)_3$ (15 *мл* 15%-ного р-ра $Ti_2(SO_4)_3$, содержащего 23% H_2SO_4, разбавляют перед употреблением до 50 *мл*). Воспроизводимость результатов удовлетворительная. Э. Н.

58459. **Хроматографический полумикроанализ газов. IX. Определение закиси азота.** **Янак, Русек** (Chromatografická semimikroanalysa plynů IX. Stanovení kysličníku dusného. Janák Jaroslav, Rusek Miroslav), Chem. listy, 1954, 48, № 3, 397—400 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 2, 343—347 (нем.; рез. русс.)

Значения $R_{f\text{макс}}$ и U для N_2O на активированном угле B и силикагеле B определены по ранее описанному способу (РЖХим, 1954, 18572). При 20° $R_{f\text{макс}}$ и U на угле 0,0264 и 30,4 , на силикагеле 0,0528 и 11,4; при 80° на угле 0,234 и 3,42, на силикагеле 0,297 и 2,02. На основании полученных данных разработан хроматографический метод разделения N_2O и N_2, N_2O и H_2, CH_4 и C_2H_6 на колонке (диам. 5,1 *мм*, высота 220 *мм*) с активированным углем при 20 и 80°, скорости пропускания CO_2 0,7 *мл/сек*. Метод использован для определения N_2O в веселящем газе. Для анализа требуется 1—2 *мл* газовой смеси. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 51076. Л. Я.

58460. **Амперометрическое определение фосфорной кислоты в виде *о*-оксихинолинового соединения фосфорномолибденовой кислоты.** **Сердюкова О. К.**, Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 95—99

Метод основан на способности Mo восстанавливаться на капельном ртутном катоде в р-ре HCl при —0,8 *в* относительно насыщ. к. э. Для определения P отмеряют 18 *мл* 1 : 24 *M* р-ра 8-оксихинолина, 7,2 *мл* 3 н. р-ра HCl, 20 *мл* $(NH_4)_2MoO_4$ (титр последнего устанавливают весовым оксихинолиновым методом). 1 *мл* р-ра (0,00893 *г* Mo) разбавляют до 10 *мл*, подогревают до 55—65° и титруют из микробюретки анализируемым р-ром P_2O_5; оптимальная кислотность 0,2—0,3 н. по HCl. При использовании от 89,37 до 268,00 *мг* Mo берут соответственно от 9,00 до 27,00 *мг* 8-оксихинолина; расчеты производят по титру $(NH_4)_2MoO_4$, установленному эмпирически по навеске фосфата; ошибка определения 4%; для титрования требуется ~30 мин. А. З.

58461. Определение фосфорных кислот. Эшман, Брошон (Bestimmung von Phosphorsäuren. Eschmann H., Brochon R.), Chimia, 1956, **10**, № 3, 58—64 (нем.; рез. франц.)

Предложен улучшенный способ объемного определения PO_4^{3-} с комплексоном III (**I**). Р-р (20 *мл*) подкисляют HCl или H_2SO_4 до избытка 10 *мл* 1 н. к-ты, упаривают до 5—10 *мл* и нейтрализуют по метиловому красному (**II**) конц. щелочью и 2 н. NH_4OH или только 2 н. NH_4OH для выделения основной части Fe. Добавляют 1 *мл* 1 н. HCl, 20 *мл* эфира и переносят р-р в делительную воронку, где по каплям добавляют 0,2 *M* р-р купферона (**III**) до тех пор, пока в водн. слое не прекратится образование осадка комплексов Fe и Al в **III**, растворяющегося при встряхивании в эфирном слое, который отделяют и промывают 3 *мл* воды. Водн. слой нагревают 15 мин. на водяной бане, охлаждают и разбавляют до 50 или 100 *мл*. Р-р должен содержать <20 *мг* PO_4^{3-} и $\leqslant 20$ γ Fe в 20 *мл*. К 20 *мл* р-ра добавляют 5 *мл* 0,1 *M* р-ра $MgSO_4$, 0,5 *мл* 90%-ной молочной к-ты, определенное предварительным титрованием кол-во 0,1 *M* **I**, нейтрализуют р-р 2 н. NH_4OH по **II**, добавляют 2 капли фенолфталеина и ~5 *мл* 5%-ного этаноламина (до покраснения р-ра). Осадок через 20—30 мин. промывают 10 *мл* разб. NH_4OH и растворяют в 5 *мл* 1 н. HCl при нагревании; р-р отфильтровывают, промывают осадок и добавляют к р-ру 25 *мл* 0,01 *M* **I**, 20 *мл* 2 н. NH_4OH, 6—8 капель **II**, 20—30 *мл* эриохром T и оттитровывают 0,01 *M* р-ром $MgSO_4$ избыток **I**. 0,3098 *мг* P эквивалентны 1 *мл* 0,01 *M* **I**. В исходном р-ре могут присутствовать K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cu^{2+} Mn^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^- и CH_3COO^-. Б. З.

58462. Роданометрический метод определения фосфорной кислоты в воде для питания котлов. Пика (Rhodanimetrische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure im Kesselwasser. Pika L.), Chem. Technik, 1956, 8, № 1, 45 (нем.)

Метод основан на соосаждении PO_4^{3-} в форме Ag_3PO_4 с AgCl и селективном растворении Ag_3PO_4 разб. серной к-той. 200 *мл* исследуемой воды нейтрализуют 0,1 н. H_2SO_4, добавляют ~1,5 *г* CH_3COONa, 10 *мл* 0,02 н. NaCl и 10 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$. Нагревают, фильтруют, промытый осадок обрабатывают разб. H_2SO_4 (1 : 10), к фильтрату добавляют 1 *мл* 3%-ного р-ра $Fe_2(SO_4)_3$ и оттитровывают Ag^+ 0,02 н. р-ром KSCN. 1 *мл* 0,02 н. KSCN эквивалентен 0,4735 *мг* P_2O_5. Для стандартизации ~0,02 н. $AgNO_3$ к 20 *мл* р-ра прибавляют подкисленный H_2SO_4 р-р $Fe_2(SO_4)_3$ и титруют 0,02 н. KSCN до красной окраски (*а мл*). Другие 20 *мл* ~0,02 н. $AgNO_3$ подкисляют, добавляют 10 *мл* 0,02 н. NaCl, кипятят и фильтруют. К фильтрату добавляют р-р $Fe_2(SO_4)_3$ и титруют 0,02 н. KSCN до красной окраски (*в мл*); титр р-ра $AgNO_3$ вычисляют по ф-ле $x = a - в$, где x — кол-во 0,02 н. KSCN (в *мл*), эквивалентное 10 *мл* 0,02 н. NaCl. Органич. в-ва и NH_4^+ не мешают. Описанный метод дает более точные результаты, чем весовой и фотометрический. Т. Л.

58463. Анализ соединений фосфора.— (Analysis of phosphorus compounds.—), Chem. Age, 1956, **74**, № 1913, 589—593 (англ.)

Сокращенное изложение лекции о применении рентгеновских лучей и ИК-спектроскопии к анализу соединений фосфора. А. З.

58464. Разделение полифосфатов хроматографией на колонке. Эбель, Буш (Séparation de polyphosphates par chromatographie sur colonne. Ebel Jean-Pierre, Busch Norbert), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 647—649 (франц.)

Колонку (длина 20 *см*, диам. 2 *см*) с анионитом дауэкс I-X 10 промывают буфером с pH 6,8 (x *M* KCl + +0,005 *M* малеинат Na, где $x = 0,22$) и пропускают р-р смеси полифосфатов (0,1 *г* образца полифосфатного стекла, отношение $Na_2O : P_2O_5 = 8 : 5$). Затем последовательно промывают колонку р-рами того же состава и близкими по конц-ии к буферному р-ру, меняя x, т. е. молярность р-ра KCl в последовательности 0,22; 0,24; 0,26; 0,28; 0,30 *M*, вымывая соответственно пиро-, три-, тетра- и даже, после обогащения, пента- и гексафосфаты (два последних осаждают 1%-ным р-ром *о*-толидина в 50%-ной CH_3COOH). Пента- и гексафосфат впервые выделены в чистом виде. Скорость промывания колонки 1 *мл/мин*. Д. К.

58465. Объемный метод определения фосфора в минеральных удобрениях при помощи оксина. Литвинчук В. М., Беркман Я. П., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 81—93

Навеску ~0,3—0,4 *г* растертого в порошок минер. удобрения растворяют в смеси HCl и HNO_3 (5 : 1), р-р выпаривают досуха, сухой остаток обрабатывают 10%-ным р-ром HCl, охлаждают, переносят количественно в мерную колбу емк. 250 *мл* и разбавляют до метки дистилл. H_2O. Для осаждения в колбу емк. 200 *мл* приливают 70 *мл* дистилл. H_2O, 10 *мл* HCl, уд. в. 1,19, 25 *мл* р-ра (5—15 *мг* P_2O_5), нагревают до 85°, приливают 10 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ (цвет становится лимонно-желтым, т-ра ~70°) и медленно при помешивании приливают 18—20 *мл* титрованного р-ра 8-оксихинолина (**I**) (6 *г* **I** растворяют в 10 *мл* конц. HCl, разбавляют до 1000 *мл*; для установки титра к 150 *мл* дистил. H_2O прибавляют 40 *мл* конц. HCl, 10 *мл* р-ра **I**, р-р охлаждают, приливают 30 *мл* 0,05 н. бромид-броматной смеси, выдерживают 2 мин., прибавляют 0,5 *г* KJ, спустя 1 мин. титруют 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ до лимонно-желтой окраски и заканчивают титрование в присутствии 5 *мл* 0,5%-ного р-ра крахмала). Р-р с осадком выдерживают 5—10 мин. при 60—65°, охлаждают, разбавляют до метки 1,2 н. р-ром HCl, перемешивают, отфильтровывают через сухой фильтр и отбирают две порции фильтрата по 50 *мл* для определения избытка **I**. Для титрования к 110 *мл* дистилл. H_2O приливают 40 *мл* HCl, уд. в. 1,19, 10 *мл* 10%-ного р-ра $H_2C_2O_4$ (или 0,5 *г* NaF), приливают 50 *мл* фильтрата, охлаждают, приливают 0,05 н. р-р бромид-бромата до посинения влажной иодкрахмальной бумажки, выдерживают 2 мин., прибавляют 0,5 *г* KJ и спустя 1 мин. оттитровывают J_2 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$(по крахмалу). Средний процент относительной ошибки $\leqslant 0,5\%$ от определяемой величины; продолжительность определения 40—50 мин. (без разложения пробы). Метод пригоден для определения P при значительном его содержании (апатиты, фосфориты, фосфорные удобрения и др.). А. З.

58466. Сравнение натрийбикарбонатного и лактатного метода определения усваиваемого фосфора в почве. Семб, Улен (A comparison of the sodium bi-

carbonate method and the lactate method for the determination of «available» phosphorus in the soil. Semb Gunnar, Uhlen Gottfred), Acta agric. scand., 1955, **5**, № 4, 387—389 (англ.)

В случае анализа сильнокислых почв с pH >5,5 бикарбонатным методом (Olsen R. S. и др., Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. U. S. Dept, of Agriculture, Circ., 1954, № 939) найдено более высокое содержание усваиваемого P, чем при определениях лактатным способом (Egnèr H. и др., Die Laktatmethode zur Bestimmung leichtlöslicher Phosphorsäure in Ackerböden. Lantbr. högsk. Ann., 1938, 6, 253—298). При определении усваиваемого P в почвах с pH >6,0 лактатным методом получено более высокое содержание P. Особенно значительны расхождения между обоими методами при анализе известковых почв. Улучшение согласования между методами достигается учетом качества почв. Н. П.

58467. **Использование хлоргидрата 4-амино-4'-хлордифенила при определении серы в угле. Уилкинсон** (The use of 4-amino-4'-chlorodiphenyl hydrochloride for the determination of sulphur in coal. Wilkinson H. C.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 9—11 (англ.)

Навеску угля 1 *г* сжигают с 0,5 *г* смеси Эшка в бомбе с 5 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2CO_3$ под давлением O_2 25 *ат*. Бомбу вымывают ~30 *мл* горячей воды, осадок растворяют в 60 *мл* конц. HCl при кипячении, добавляют 4 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,88) и 2,5 *мл* конц. HCl для доведения pH до ~1,4 и р-р разбавляют до 250 *мл*. К 100 *мл* р-ра добавляют бумажную массу, 10 *мл* 1,5%-ного р-ра винной к-ты, 60 *мл* 0,48%-ного р-ра хлоргидрата 4-амино-4'-хлордифенила; через 20 мин. фильтруют через пластинку Витта. Осадок промывают 5—10 *мл* воды и небольшими порциями насыщ. р-ра сульфата 4-амино-4'-хлордифенила до отрицательной р-ции на Cl^-. Фильтрующий слой вместе с осадком обрабатывают 50—60 *мл* воды, кипятят 1 мин. и титруют 0,1 н. NaOH в присутствии смешанного индикатора (смесь 0,04%-ного р-ра фенолового красного и 0,04%-ного р-ра бромтиомолового синего в форме Na-солей, в отношении 3 : 2) до неисчезающей пурпурной окраски. 1 *мл* 0,1 н. NaOH эквивалентен 1,6 *мг* S. Расхождение с результатами весового метода Эшка от —0,06 до +0,12%. Б. Т.

58468. **Потенциометрический метод определения серы в пирите. Угольников Н. А., Гапонова М. Г.**, Уч. зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 153—156

Измельченную навеску пирита ~0,5 *г* смешивают с 5 *г* Na_2O_2, плавят 2—3 мин., извлекают сульфаты горячей водой, нейтрализуют и р-р разбавляют до 500 *мл*. К 20—30 *мл* исследуемого р-ра прибавляют 0,1 *мл* ~0,005 *M* р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$, 1 *мл* 0,1 *M* р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$, равный объем 96%-ного C_2H_5OH и титруют потенциометрически ~0,1 н. $Pb(NO_3)_2$. Погрешность метода ±0,3%. Д. К.

58469. **Определение общего содержания серы в пиритах методом ионного обмена и ацидиметрии. Хирано, Куробэ** (イオン交換-中和滴定による硫化鑛中の全硫黄定量方法. 平野四藏, 黒部森司), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 9,552—554 (япон.; рез. англ.)

Для быстрого определения общей S в пирите навеску сплавляют с Na_2O_2, плав выщелачивают водой и р-р разбавляют до определенного объема. Аликвотную часть р-ра пропускают через ионообменивающую смолу в H-форме и в вытекающем р-ре H_2SO_4 титруют стандартным р-ром щелочи в присутствии смешанного индикатора с переходом окраски при pH 5,4. Определение продолжается ~2 часа; результаты описанного и весового методов практически совпадают. Б. Т.

58470. **Методика анализа системы: хлористый сульфурил — хлорсульфоновая кислота — серный ангидрид. Натансон Э. М., Шокол А. А., Рабинович А. С.**, Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 12, 1439—1443

Для определения компонентов смеси предложено определять общие S и Cl обычным путем, затем S, присутствующую в форме HSO_3Cl и SO_3, и рассчитывать кол-во SO_3, HSO_3Cl и SO_2Cl_2 по приводимым ф-лам. Для определения S в $SO_2(OH)Cl$ и SO_3 навеску смешивают со смесью NaH_2PO_4-KCl (1 : 1,5); после удаления SO_2Cl_2 экстракцией $CHCl_3$ остаток растворяют в воде и определяют S обычным путем. В. К.

58471. **Кондуктометрическое определение сульфата. Шпильнер, Фойгт** (Konduktometrische Sulfat-Bestimmung. Spillner F., Voigt U.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 7, 198—201 (нем.)

Описан метод кондуктометрич. определения SO_4^{2-}, основанный на подборе таких конц-ий р-ров $Ba(NO_3)_2$ и SO_4^{2-}, при которых кривая титрования практически параллельна оси абсцисс до наступления конечной точки и, при постоянной чувствительности прибора, изгибается после наступления конечной точки кверху под постоянным углом к оси абсцисс. Требуемые конц-ии р-ров вычисляют на основании эквивалентных электропроводностей. Определение SO_4^{2-} продолжается ~3 мин. Метод применим для кондуктометрич. определения других ионов. Т. Л.

58472. **Быстрое определение сульфата. Титрование сульфатов аммония, натрия и калия при помощи реактивной бумаги, пропитанной раствором родизоната натрия. Мукояма** (硫酸鹽の迅速定量法. ロジゾン酸ナトリウム試驗紙を用いるアンモニウム，ナトリウムおよびカリウム各硫酸鹽類の容量分析. 向山朝之), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 9, 558—563 (япон.; рез. англ.)

Для определения SO_4^{2-} растворяют 0,4—0,5 *г* сульфата или бисульфата калия, натрия или аммония в 100 *мл* горячей воды, р-р нагревают до 90—100° и немедленно титруют 0,3 н. $BaCl_2$ до появления розового пятна на реактивной бумаге, пропитанной р-ром родизоната Na при нанесении на нее капли титруемого р-ра. В случае охлаждения р-ра его вновь нагревают, чтобы т-ра в конце титрования была >60°. Титр р-ра $BaCl_2$ устанавливают весовым или объемным путем при помощи р-ра $(NH_4)_2SO_4$, приготовленного путем нейтрализации 0,3 н. H_2SO_4 р-ром NH_4OH. В методе обратного титрования добавляют избыток 0,3 н. $BaCl_2$ и титруют 0,3 н. $(NH_4)_2SO_4$ до исчезновения розового пятна на реактивной бумаге. Определение $(NH_4)_2SO_4$ в удобрениях дает удовлетворительные результаты и продолжается 10 мин. Б. Т.

58473. **Отделение следов фторида от солей трехвалентного алюминия при помощи ионообменивающих смол. Курсье, Сольнье** (Séparation de traces de fluorure des sels d'aluminium (III) par échangeurs d'ions. Coursier J., Saulnier J.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 1, 62—65 (франц.; рез. нем., англ.)

Около 30 *г* анионита амберлит I. R. A. 400 (высота слоя 54 *см*, сечение 1 *см*²) насыщают 0,2 н. р-ром NaOH и пропускают 50 *мл* р-ра, содержащего 100 *мг* Al(3+) и 0,01—50% F^-; затем промывают колонку 0,2 н. р-ром NaOH, пока объем вытекающего р-ра не достигает 280—300 *мл*. Оставшийся на колонке F^- вымывают 1 н. р-ром NaOH, собирая от 100 до 250 *мл* р-ра (в зависимости от кол-ва F^-), который затем спектрофотометрируют (Lacroix S., Labalade M., Analyt. chim. acta, 1950,

4, 68). Скорость пропускания р-ров через колонку 2—2,5 *мл/мин.* Д. К.

58474. Методы определения влажности. Рябчиков Д. И., Беляева В. К. (Metody pomiaru wilgotnošci. Riabczykow D. I., Bielajewa W. K.), Pomiary, automat., kontrola, 1955, 1, № 5-6, 164—167 (польск.)

См. РЖХим, 1955, 34667.

58475. Меркурометрическое определение хлоридов и бромидов. Новиковская Н. А., Пржевальский Е. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, вып. 21, 33—37

Метод основан на р-ции $Hg_2(NO_3)_2+2X^- \rightarrow Hg_2X_2+ +2NO_3^-$, где X^-— ион Cl^- или Br^-. Титрование ведут с индикатором дифенилкарбазидом (I), образующим с избытком $Hg_2(NO_3)_2$ осадок с интенсивной синей окраской. 50 *мл* ~0,05 н. р-ра хлорида или бромида подкисляют 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,15) и титруют 0,05—0,1 н. р-ром $Hg_2(NO_3)_2$. В конце титрования (0,5—2 *мл* до конечной точки) добавляют 0,2—0,5 *мл* 1%-ного спирт. р-ра дифенилкарбазида (применяют после выдержки в течение 2—3 суток) и оканчивают титрование при переходе окраски из голубоватой в сине-фиолетовую. Чувствительность р-ции в 0,2 н. HNO_3 соответствует 1 : 50 000. Титрование можно вести в присутствии H_2O_2, что позволяет применять этот метод для определения общего содержания Cl в хлорной извести. Б. З.

58476. Определение минералов с помощью диффракции рентгеновских лучей. Алексанян (Dosage des minéraux par la diffraction des rayons X. Alexanian C.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 10—12, 568—576 (франц.)

Обзор эксперим. результатов автора по применению диффрактометра с потенциометрич. самописцем и Г.—М.-счетчиком. Н. П.

58477. Колориметрические методы быстрого анализа силикатов. Хедин (Kolorimetrische Methoden für Schnellanalysen von Silikaten. Hedin Rune), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 12, 385—390 (нем.)

Описаны колориметрич. методы определения SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, Na_2O и K_2O, приготовление стандартных р-ров и реактивов. А. Р.

58478. Определение K, Ca, Mg и Na в золе растений методом пламенной фотометрии. Определение общего содержания азота с помощью полумикроотгонки. Бове (Dosage de K, Ca, Mg, Na dans les cendres végétales par spectrophotométrie de flamme. Dosage de N-total par semi-microdistillation. Bovay E.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 6, 540—568 (франц.; рез. англ., нем.)

Интенсивность линий пламенного спектра определяемых элементов находят прямым отсчетом по чувствительному гальванометру, соединенному с фотоэлементом и усилительным устройством. Элементы, присутствующие в солянокислых вытяжках золы растений, не мешают определению K и Na. Mg, Na, Mn и Cl^- лишь незначительно, а Fe, Al, Cu и NO_3^- заметно понижают интенсивность спектральных линий (ИСЛ) Ca. Сильнее всего уменьшают ИСЛ Ca добавки PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и SiO_3^{2-}. При конц-ии P и S, равной $^1/_2$ конц-ии Ca, дальнейшее увеличение содержания этих мешающих элементов не вызывает дополнительного уменьшения ИСЛ. PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, а также Al и Cu уменьшают ИСЛ Mg. Добавки K и Ca, а особенно Fe и Mn увеличивают ИСЛ Mg. Элиминирование влияния мешающих элементов при определении Ca по ИСЛ при 554 *mμ* достигается добавлением к анализируемой солянокислой вытяжке 5 *мл* р-ра, содержащего в 1 *л* 4000 *мг* P, 4000 *мг* S, 1000 *мг* N и 100 *мг* Si, и разбавлением смеси до 100 *мл*. Для определения Mg по ИСЛ при 371 или 383 *mμ* в качестве стандарта используют р-р с тем же содержанием элементов, что и в солянокислой вытяжке. Методика определений приводится. Описана аппаратура для отгонки и методики полумикроопределения общего содержания азота с применением катализатора K_2SO_4, HgO и Se для разложения органич. в-ва растений. Н. П.

58479. Спектральный анализ природных вод в воздушно-ацетиленовом пламени. Гусяцкая З. В., Сб. науч.-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр, 1955, № 1, 138

При непосредственном испарении сухих остатков природных вод в воздушно-ацетиленовом пламени можно определять 0,003% Rb и Cs и 0,0005% Li в однотипных по составу осадках с вероятной ошибкой ±15—20%. При определении Rb, Cs и Li в пегматитах целесообразно подвергать исследуемые материалы предварительной хим. подготовке для выделения щел. металлов. При определении Rb, Cs и Li в р-ре по абсолютным интенсивностям их линий точность определения 0,001—0,03% Rb и Cs равна ±4—5%; при определении $3 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-3}$% Li вероятная ошибка ±7%. Установлено также взаимное влияние щел. элементов и предложен способ устранения их. В. С.

58480. Определение углерода и фосфора в стали на квантометре.— (Quantometric determinations of carbon and phosphorus in steel.—), Spectrogr. News Letter, 1955, 8, № 2, 1—2 (англ.)

Для определения малых конц-ий C и P в низколегированных сталях фотометрируют чувствительные линии P 2149,11 и C 2296,86 A. Ввиду наложения линии Cu 2148,97 и линии Ni 2296,55 A используют спектр во II порядке, что обеспечивает разделение линий, лежащих на расстоянии 0,13 A для 1,5-*м* спектрографа и 0,10 A для 2-*м*. Чтобы исключить наложение фона от I порядка на аналитич. линии во II порядке, применена спец. оптич. система, состоящая из 60° кварцевой призмы, поставленной сразу же после выходной щели, вогнутого зеркала и ограничительной диафрагмы перед фотоумножителем. Призма разделяет общий пучок света из выходной щели на два под углом 5°: пучок света от II порядка фокусируется на фотоумножитель, а другой, с вдвое большей длиной волны, от I порядка, задерживается диафрагмой. Такая система дает выигрыш в отношении $I_л/I_ф$ почти в 2 раза по сравнению с I порядком и позволяет увеличить чувствительность определения C. Выходная щель спектрографа 38 μ, входная 20 μ. Фосфор определяют в интервале 0,01—1% в присутствии не более 0,17% меди. Ошибка однократного анализа равна 4% для конц-ии 0,07%. Большее кол-во Cu увеличивает интенсивность линии P, хотя это не является результатом прямого наложения линий. Применен противоэлектрод из графита, заточенный на конус, аналитич. промежуток 3 *мм*. Употребляют разряд низковольтной искры ($C = 50$ *μф*, $L = 640$ *μ гн*, $R = 50$ *ом*). Экспозицию ~20 сек. контролируют получением постоянной интегральной интенсивности линии Fe 2714,4 A. Спектр углерода возбуждают в высоковольтной искре с параметрами: $C = 0,007$ *μф*, индуктивность и сопротивление — остаточные. В качестве контрэлектрода применяют Mg-стержень диам. 6 *мм*, заточенный на конус. Аналитич. промежуток 1 *мм*, экспозицию (~20 сек.) контролируют также по линии Fe 2714,4 A, служащей линией сравнения. Углерод определяют до 0,03% с погрешностью 25%. Средняя квадратичная ошибка однократного определения составляет 1,4%. Помех от наложения Ni не наблюдалось. Б. Л.

58481. Спектральный анализ оловянистых шлаков. Писарев В. Д., Корнилов А. В., Костро-

ва З. П., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 2, 198—199

Шлак (0,4 *г*) смешивают в Pt-тигле с 1 *г* буры, 3 *г* Na_2CO_3 и сплавляют при 600—800° в течение 30 мин. Сплав выщелачивают р-ром HCl при 80° и доводят объем до 100 *мл*. Такой же р-р шлака-эталона разбавляют водой для получения трех эталонов. Внутренний стандарт — Ni. Спектры возбуждают в разряде конденсированной искры (ИГ-2, сложная схема) и фотографируют на среднем спектрографе на пластинках чувствительностью 11 единиц ГОСТ. Р-р вводят в разряд чашечным стеклянным фульгуратором, электроды угольные. Аналитич. линии: Fe 2395,6—Ni 2394,5; Si 2528,5—Ni 2545,9; Al 3092,7—Ni 3064,6; Ca 3179,3 — Ni 3134,1 A. Средняя ошибка в пределах 10%. Г. К.

58482. **Колориметрический метод определения малых количеств октэстрола в таблетках с диазореактивом. Кан С. М.,** Аптеч. дело, 1956, **5**, № 2, 23—25

Для определения октэстрола (*n*-2,4-диоксифенил-3-этилгексан) (**I**) (0,2 *мг* в 0,5 *мл*) в колбу вносят 0,5 *мл* стандартного 0,04%-ного р-ра **I** и 4,5 *мл* спирта, в другую колбу помещают 5 *мл* спирт. вытяжки **I** из испытуемых таблеток. В каждую колбу добавляют по 0,15 *мл* 0,5 н. NaOH и по 7,35 *мл* воды. После взбалтывания приливают по 15 *мл* диазореактива и по 5 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3. Снова взбалтывают и через 30 мин. сравнивают интенсивность развившейся вишнево-красной окраски в колориметре типа Дюбоска. При конц-ии 0,25 *мг* в 0,5 *мл* определение ведут аналогичным образом, но изменяют кол-ва реактивов. Для приготовления диазореактива 5 *мл* 0,9%-ного р-ра сульфаниловой к-ты, содержащей 9% HCl (уд. в. 1,19) по объему и 5 *мл* свежеприготовленного 5%-ного р-ра $NaNO_2$. вносят в колбу, охлаждаемую смесью льда с водой, взбалтывают, через 5 мин. вносят еще 20 *мл* р-ра $NaNO_2$, взбалтывают и снова оставляют на 5 мин. в смеси льда с водой; затем разбавляют до 100 *мл* и взбалтывают. Р-р можно хранить в смеси льда с водой 5—6 час. Погрешность метода 2—7%. М. П.

58483. **Видоизменение колориметрического метода с роданидом железа для определения некоторых атмосферных окислителей. Тодд** (Modification of ferrous thiocyanate colorimetric method for determination of some atmospheric oxidants. Todd Glenn W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1490—1492 (англ.)

Смешивали (~1 мин.) 0,4 *μ экв* O_3 (на 1 моль газа) и 17 μмоля гексена 1 (на 1 моль газа) и смесь пропускали через реактив (смесь 0,5 *г* NH_4SCN и 1 *мл* 6 н. H_2SO_4 разбавляют 100 *мл* воды, вводят 0,1 *г* соли Мора, добавляют 100 *мл* воды, хранят в темном месте) и определяли оптич. плотность р-ра в электрофотометре Фишера (фильтр 425 *мμ*). Описанный реактив чувствительнее (в ~4 раза) к продуктам р-ции между O_3 и углеводородом, чем к самому O_3 (выделяет 1 *экв* Fe^{3+} на 30 *экв* O_3); в присутствии NO_2 дает окраску (на 1 μмоль NO_2 выделяется 0,5 μмоля Fe^{3+}) и не реагирует с N_2O; HCHO; HCOOH и др. Л. Ч.

58484. **Новый метод анализа воды с применением этилендиаминтетрауксусной кислоты. Немет** (Új vízvizsgalati módszerek aethilendiamintetraecetsav segítségével. Nemeth Eva), Magyar energiagazd., 1954, **7**, № 2, 84—87 (венг.)

58485 Д. **Ферромагнитная седиментация. Быстрый способ обогащения при определении малых и очень малых количеств металлов (Al, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Sb) в нелегированных сталях. Фейхт** (Die ferromagnetische Sedimentation. Ein Schnellanreicherungsverfahren zur Analyse kleiner u.-sehr kleiner Metallgehalte in nichtlegierten Stählen. Anwendg auf d. Metalle Al, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Sb. Feucht Hellmut. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954, 65 Bl., ill., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr. 1955, **B**, № 19, 1366 (нем.)

См. также: Технич. анализы 59124, 60171. Др. вопр. 57458, 58553, 59120—59124; 17009Бх, 17010Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

58486. **Определение углерода и водорода при помощи калориметрической бомбы. Мехта** (Determination of carbon and hydrogen by calorimeter bomb. Mehta R. K. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 3 B, 195—203 (англ.)

Для определения C и H в топливе использован метод с калориметрич. бомбой; помехи со стороны S, превращающейся в H_2SO_4, устраняют добавлением к топливу 0,1—0,2 *г* порошкообразного кальцита; при определении H азот из бомбы удаляют при помощи O_2. Теплотворную способность C или C + H определяют во время одного и того же опыта. Метод рекомендуется для летучего топлива. Погрешность определения C ±0,15%, H ±0,05%. Т. А.

58487. **Определение газообразных углеводородов, присутствующих в воздухе в качестве загрязнений. Куайрам, Метро, Льюис** (Determination of hydrocarbon gases as air contaminants. Quiram E. R., Metro S. J., Lewis J. B.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 2, 352—354 (англ.)

Описан метод определения газообразных углеводородов в воздухе, основанной на адсорбции на силикагеле при —74°, десорбции и последующем масс-спектрометрическом анализе. Опытами с синтетич. смесями, включающими 0,08—0,31% насыщ. и ненасыщ. углеводородов, серусодержащие соединения, CO и N_2, установлен ~95%-ный выход углеводородов C_3—C_5; выход C_2H_6 ~60%. В пробах воздуха, отобранных вблизи нефтеперегонных заводов, обнаружено 0,0003—0,0008% CH_4, C_3H_8 и *изо*-C_5H_{12}. Т. Л.

58488. **Метод определения концентрации хлористого метила в воздухе. Малый** (Metóda na určenie koncentrácie metylchloridu vo vzduchu. Malý Ernest), Pracovní lékař., 1955, **7**, № 4, 227—232 (слов.; рез. русс., англ.)

Метод основан на переходе органически связанного хлора в ионное состояние путем продувания CH_3Cl через подогретый р-р KOH с примесью $KMnO_4$. К р-ру, содержащему Cl^{-1}, добавляется стандартное кол-во $AgNO_3$, после чего производится нефелометрирование по калибровочной кривой помутнения. Дается схема прибора и калибровочная кривая. И. С.

58489. **4-фенилтиосемикарбазид как реактив для идентификации альдегидов и кетонов. Тишлер** (4-Phenylthiosemicarbazid als Reagens zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. Tišler M.), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 3, 164—172 (нем.)

К 0,0025 моля карбонильного соединения в 7—10 *мл* 96%-ного C_2H_5OH прибавляют 0,0025 моля 4-фенилтиосемикарбазида и нагревают с обратным холодильником 30 мин. на водяной бане (для некоторых соединений достаточно меньшей продолжительности нагрева). Полученные продукты перекристаллизовывают из C_2H_5OH и определяют т-ру плавления с помощью микроскопа Кофлера. Полученные результаты табулированы. Для низших альдегидов (ацетальдегида, пропионового, *н*-масляного, изовалерьянового, кротонового) получены сиропообразные продукты конденсации. Спектры 4-фенилтиосемикарбазонов (**I**) в ИК-области отражают структурные изменения и применимы для идентификации **I** (в форме суспензий, спектрофотометр Перкина-Эльмера, модель 21 с соляной оптикой). Приведены спектры ИК-поглощения **I** бензальдегида, салицило-

вого, анисового альдегидов, ванилина, пиперонала, коричного альдегида, *n*-аминобензальдегида, *n*-ацетиламинобензальдегида, *n*-диметиламинобензальдегида, *м*- и *о*-хлорбензальдегидов, *n*-бромбензальдегида, *о*-, *м*- и *n*-нитробензальдегидов, 2-окси-1-нафтальдегида, фурфурола, циклопентанона, циклогексанона, циклогептанона, бензолацетона и *n*-хлорацетофенона. Т. Л.

58490. **Распределительная хроматография на бумаге высших жирных кислот. Кобрле, Заградник** (Rozdělovací chromatografie vyšších mastných kyselin na papíře. Kobrle Valdemar, Zahradník Rudolf), Chem. listy, 1954, **48**, № 8, 1189—1196 (чеш.)

58491. **К вопросу применения реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом. Рудаков Г. А., Шестаева М. М.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 11, 1199—1204

Показано, что с помощью р-ции диенового синтеза с малеиновым ангидридом (I) можно определить процентное содержание α-терпинена (II) в смесях терпенов. Метод основан на измерении изменения оптич. вращения смесей до р-ции (α) и после нее (α_2). Содержание II в% $=[(\alpha_2-\alpha_1)/\alpha_2]100$. Ошибка опыта менее 1%. Этот метод может быть использован и для определения содержания α-фелландрена (III) или мирцена (IV). Присутствие терпинолена не мешает определению. С помощью этой р-ции удается также очистить терпены с несопряженными двойными связями от примесей II, III или IV. Уточнены константы Δ^3-карена: d_4^{20} 0,8647, n_D^{20} 1,4731, $[\alpha]_D$ +16,11°. Р-р 5 *мл* смеси терпенов и 1 *г* I в 5 *мл* эфира оставляют (20°) на 3—5 дней. Аддукт отмывается 5%-ным р-ром NaOH. Аналогично проводится р-ция и без р-рителя. Г. С.

58492 **Определение соединений четвертичного аммония в форме фосфовольфраматов. Линкольн, Чинник** (Determination of quaternary ammonium compounds as phosphotungstates. Lincoln P. A., Chinnick C. C. T.), Analyst, 1956, **81**, № 959, 100—104 (англ.)

Навеску (*W г*), содержащую 0,0002—0,006 моля четвертичного аммониевого соединения (I), разбавляют до ~250 *мл*; р-р слегка подкисляют 10%-ной HCl и добавляют избыток к-ты 10 *мл*. Вводят ~ 2 *г* NaCl, при кипении 10 *мл* 10%-ного р-ра $P_2O_5\cdot 24WO_3\cdot xH_2O$ (II) и кипятят до коагуляции осадка (2—3 мин.). Р-р испытывают на полноту осаждения с II, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 100—200 *мл* воды, сушат при 105° до постоянного веса, прокаливают при т-ре темнокрасного каления и взвешивают остаток. Процесс выражается р-циями: $3Qx + H_3PO_4\cdot 12WO_3 \rightarrow Q_3PO_4\cdot 12WO_3$ (осадок, высушенный при 105°)$\rightarrow HPO_3 12WO_3$ (остаток после прокаливания). Содержание I (в %) вычисляют по ур-нию $y = 100\ W_1\ M/W (M - x + 959{,}3)$, где M — мол. вес I, x — ионный вес аниона, W_1 — вес $Q_3PO_4\cdot 12WO_3$. Если мол. вес I неизвестен, то его определяют по ф-ле $M = [954{,}3\times\times(W_1 - W_2)/W_2] - 5 + x$, где W_2 — вес $HPO_3\cdot 12WO_3$. Содержание I, если нет необходимости в определении его мол. веса, вычисляют по ф-ле $y = 100/W\{W_1 - W_2[1-(x-5)/954{,}3]\}$ или $y = 100/W[W_1 - KW_2]$; K для хлоридов I равна 0,9681, для бромидов I 0,9215 и для иодидов I, 0,8722. NH_3 и амины мешают и должны быть удалены до осаждения (напр., селективной экстракцией р-ра I в *изо*-$C_5H_{11}OH$ 1 н. р-ром HCl) или определены (напр., потенциометрич. титрованием) для введения соответствующей поправки. Т. Л.

58493. **Новый метод определения небольших количеств четвертичных аммониевых соединений. Рейсс** (Ein neues Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von quaternären Ammonium-Verbindungen. Reiss R.), Arzneimittel-Forsch., 1956, **6**, 77—79 (нем.; рез. англ.)

Навеску фармацевтич. или косметич. препарата, содержащую 1—2 *мг* определяемого соединения, растворяют в 10 *мл* воды. Прибавляют 1 *мл* 10%-ной H_2SO_4 или 1 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и 2 *мл* 10%-ного р-ра KJ, переводя таким образом четвертичное аммониевое соединение в соответствующий иодид, который затем экстрагируют 2 порциями (10 и 5 *мл*) $CHCl_3$. Экстракты разбавляют $CHCl_3$ до 25 *мл*, и 20 *мл* этого р-ра встряхивают 2 мин. с 20 *мл* воды, 1 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 5 *мл* 1%-ного р-ра $NaNO_2$. Через 15 мин. после добавления $NaNO_2$ измеряют экстинкцию органич. слоя. Закон Бера выполняется. Для построения калибровочной кривой применим KJ. При экстракции из щел. среды результаты несколько занижены, но хорошо воспроизводимы. В присутствии ряда алкалоидов, дающих в кислой среде с KJ подгидраты, экстракцию проводят из щел. среды. Таким способом могут быть определены хлорид цетилпиридиния, бромид цетилтриэтиламмония и другие. В случае хлоридов дициклогексилдибензиламмония, дициклогексилцетилбензиламмония и других подобных соединений экстракцию ведут из кислой среды. Бромид тетраэтиламмония описанным методом определить не удается. Л. Х.

58494. **Открытие следов нитробензола в присутствии первичных ароматических аминов. Тамбурини** (Ricerca qualitativa di tracce di nitrobenzolo in presenza di ammine aromatiche primarie. Tamburini Vincezo), Chimica, 1955, **31**, № 12, 470 (итал.)

Для открытия следов $C_6H_5NO_2$ в присутствии первичных ароматич. аминов (I) ~60 *мл* исследуемой жидкости отгоняют с водяным паром, добавив несколько капель разб. H_2SO_4 для связывания I. 10 *мл* дистиллата оставляют для контрольного опыта, а в 50 *мл* восстанавливают $C_6H_5NO_2$ в течение 15—20 мин. прибавлением ~0,5 *г* зерненного Zn, 1 капли $PtCl_4$ и 3—4 капель конц. HCl. Смесь сливают в перегонную колбу и отгоняют до объема остатка ~10 *мл*. Охлаждают, прибавляют конц. KOH и отгоняют с водяным паром 5—6 *мл* дистиллата. 10 *мл*, оставленные для контрольного опыта, и 5—6 *мл* дистиллата разделяют на две порции. К первым прибавляют по 2 капли конц. HCl, 3 капли разб. KNO_2, после охлаждения льдом нейтрализуют Na_2CO_3 и прибавляют 1 каплю р-ра α-нафтола (несколько кристалликов последнего растворяют в 1 капле конц. р-ра KOH и 5 *мл* воды). В присутствии $C_6H_5NH_2$, образующегося при восстановлении I, возникает розовая окраска. Для контрольной пробы не должно наблюдаться никакой окраски или слабый розовато-желтый оттенок. Ко вторым порциям прибавляют по 1 капле $CHCl_3$, несколько *мл* 10%-ного р-ра KOH и кипятят. В присутствии $C_6H_5NH_2$ появляется характерный запах карбиламина. Для контрольной пробы не должно наблюдаться никакого запаха или очень слабый. Чувствительность метода соответствует 0,001 *г* $C_6H_5NO_2$ в 100 *г* исследуемого в-ва. Б. А.

58495. **Идентификация аминов и фенолов со сходными функциональными группами. Вахсмут** (Détermination d'amines et de phénols fonctionnellement voisins. Wachsmuth H.), J. pharmac. Belgique, 1955, **10**, № 9-10, 300—307 (франц.; рез. флам.)

Для идентификации сходных или изомерных аминов и фенолов использованы в качестве реактивов $FeCl_3$-$K_3[Fe(CN)_6]$, иодмеркурат калия (1 *г* HgJ_2 + 7,5 *г* KJ + 18 *г* NaOH + 100 *г* H_2O), реактив Фолина, HJO_3, фосфорномолибденовая к-та, ферри-*о*-фенантролин и реактив на основе CuCN (J. pharmac. Belgique, 1935, Oct.). Описаны р-ции указанных реактивов и некоторые специфич. р-ции, в частности применяемые для открытия α- и β-нафтолов, α- и β-нафтиламинов и

резорцина на основе флуоресценции в УФ-свете, р-ции полифенолов с HCl в присутствии этилацетата, смесью глицерин-$H_2C_2O_4$ - H_2SO_4, с альдегидами, сахарами, индолами и ацетилацетоном. Описаны р-ции диоксифенилаланина, адреналина, норадреналина, адреналона, симпатола, эфедрина, горденина, тирамина и тирозина и способы их идентификации. Т. Л.

58496. Количественное определение гомологов пиридина хроматографическим разделением и титрованием. Амэмия, Когути (吸着分離一滴定性によるピリジン類の定量分析. 雨宮登三, 小口勝也), コール.タール, Кору тару, Coal Tar, 1954, 6, № 2, 2—5 (япон.)

58497. Хроматография некоторых алкалоидов группы вератрина на бумаге. Левин, Фишбак (Paper chromatography of several veratrum alkaloids. Levine Joseph, Fischbach Henry), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 9, 543—545 (англ.)

Для получения четких хроматограмм на бумаге (без «хвостов») алкалоидов группы вератрина рекомендуется обильно смачивать бумагу фосфатно-цитратным буфером Мак-Ильвэйна с pH 3,5 и употреблять в качестве проявителя: для алкалоидов с большими значениями R_f *н*-бутилацетат-*н*-бутанол-муравьиная к-та (85—90 или 98—99%-ная) (25 : 5 : 1); для алкалоидов с малыми R_f — органич. слой системы *н*-бутилацетат-*н*-бутанол-вода (10 : 25 : 10) с добавкой 1 *мл* HCOOH на 45 *мл*. Хроматограммы опрыскивают р-ром бромфенолового синего в летучем р-рителе. Чувствительность $\geqslant 1$ γ алкалоида. В. А.

58498. К микроаналитическому определению цистина и метионина. Голашек, Либ, Мерц (Zur mikroanalytischen Bestimmung von Cystin und Methionin. Holasek A., Lieb H., Merz W.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1216—1218 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложенная ранее (Kuhn R., Birkofer L., Quackenbusch F. W. Ber. dtsch. chem. Ges., 1939, 72, 407) аппаратура для микроопределения цистина, цистеина и метионина видоизменена для определения наряду с сульфгидрильными и тиометильными группами алкоксильных групп. Прибор снабжен отдельным абсорбционным сосудом для поглощения и колич. определения иодистого метила, образующегося из метионина. Н. Ч.

58499. Хроматографическое разделение окисленных производных метионина. Савойя, Дини (Separazione cromatografica di derivati ossidati della metionina. Savoia F., Dini G. C.), Farmaco. Ed. prat., 1955, 10, № 12, 677—678 (итал.)

Продукты последовательного окисления метионина (I) перекисью водорода (япон. пат. 5392) разделяют хроматографией на бумаге в восходящем потоке. Проявляют смесями: A) пиридин-CH_3OH-H_2O (2 : 1 : 1), B) пиридин-лед. CH_3COOH-H_2O (30 : 1,5 : 3), C) C_6H_5-OH-H_2O (7,5 : 2,5) или D) *н*-C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-H_2O (8 : 2 : 10). Зоны окрашивают нингидрином. При употреблении смеси A достигается разделение I и его сульфата, B — I и продуктов его окисления (но последние разделяются); C и в особенности D — разделение I и всех продуктов его окисления. В. А.

58500. О высокой чувствительности определения окиси углерода, этилена и ацетилена с помощью иодноватого ангидрида. Пикон (Sur l'extrême sensibilité du dosage de l'oxyde de carbone, de l'éthylène et de l'acétylène par l'anhydride iodique. Picon M.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 370—371 (франц.)

Предлагаемый метод, являющийся видоизменением ранее описанного способа (Nicloux, C. r. Acad. sci., 1912, 154, 1166), основан на окислении горючих газов иодноватым ангидридом (I), нанесенным на гранулированную пемзу, и на индицировании выделяющегося иода с помощью иодокрахмальной р-ции. С целью очистки через слой пемзы с нанесенным на нее I при 170° пропускают ток воздуха, освобожденного с помощью окисного катализатора от следов горючих в-в. В качестве катализатора окисления применяют MnO_2. При длительном употреблении окислителя и повторной очистке I при 195° чувствительность определения CO достигает 1 : 2 000 000. Полное окисление этилена с помощью I при 170° достигается только в том случае, если анализируемый воздух пропускается со скоростью $\leqslant 10$ *л/час*. Н. П.

58501. Определение лантионина в смесях аминокислот, разделение его диастереоизомеров на колонках с ионообменивающей смолой. Блэкберн, Ли (The determination of lanthionine in amino — acid mixtures: the separation of its diastereoisomers on columns of ion-exchange resin. Blackburn S., Lee G. R.), Analyst, 1955, 80, № 957, 875—879 (англ.)

Гидролизат белка или смесь аминокислот хроматографически разделяют на колонке (100 × 0,9 *см*) смолы дауэкс-50 (Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., 1951, 192, 663) 1 *мл* фракции, содержащей лантионин (I) (вымывают буферным р-ром с pH 3,42), нагревают 10 мин. при 100° с 1 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* р-ра 2,5 *г* нингидрина в смеси 40 *мл* 6 *M* H_3PO_4 и 60 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 2 *мл* CH_3COOH, измеряют оптич. плотность (стабильна 1 час) при 455 *мμ* (спектрофотометр Уникам SP 500, 1-*см* кюветы, сравнение с контрольной пробой; I заменен буферным р-ром); закон Бера выполняется при $\leqslant 45$ γ I. Наличие 100 γ глицина, *d*, *l*-аланина, *d*, *l*-валина, *d*, *l*-лейцина, *d*, *l*-изолейцина, *d*, *l*-аспарагиновой к-ты, *d*, *l*-глутаминовой к-ты, *d*,*l*-серина *d*,*l*- треонина, *l*-аргинина, хлоргидрата *l*-гистидина, *l*-тирозина, *d*, *l*-метионина и *d*, *l*-фенилаланина не мешает; *l*-пролин и *l*-лизин заметно, а цистин слабо поглощают при 455 *мμ*. На колонке (300 × 1 *см*) смолы дауэкс-50 при 18—20° разделены мезо-I и *l*-I. ИК-спектры мезо-I и *l*-I в интервале 1400—750 $см^{-1}$ заметно отличаются (приведены спектрограммы). Т. А.

58502. Температура плавления 3,5,5-триметилциклогексилового эфира миндальной кислоты и определение в нем малых количеств 3,5,5-триметилциклогексилфенилглиоксилата. Реккер, Эрнстинг, Наута (The «melting-point» of cyclospasmol and the quantitative determination of small amounts of 3,5,5-trimethylcyclohexyl phenylglyoxylate in same. Rekker R. F., Ernsting M. J. E., Nauta W. Th.), Pharmac. weekbl., 1956, 91, № 1, 1—6 (англ.)

Колебания т-ры плавления 3,5,5-триметилциклогексилового эфира миндальной к-ты (I) в пределах 48—60° зависят от колич. содержания примеси фенилглиоксилата. Проверены 3 метода определения 3,5,5-триметилциклогексилфенилглиоксилата в I: спектрофотометрический (РЖХим, 1955, 16651) полярографический (Brdicka R., Wiesner K., Naturwissenschaften, 1943, 31, 247, 391) и метод осаждения 2,4-динитрофенилгидразином (Neuberg C. и др., Analyt. Chem., 1952, A7, 238); последний метод дал наиболее надежные результаты. Б. Т.

58503. Об анализе некоторых металлических солей нафтеновых кислот. Леджьери (Sull'analisi di alcuni naftenati metallici. Leggieri Gaetano), Chimica, 1955, 31, № 3, 92 (итал.)

Предложен метод анализа сиккативов на основе нафтенатов Ca, Zn Mn, и Co: к р-ру 1—2 *г* нафтената в 40 *мл* $CHCl_3$ добавляют 20 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят $^1/_2$ часа, охлаждают и экстрагируют 4—5 порциями (по 50 *мл*) воды. В вытяжках определяют металлы. Для

определения Ca к кипящему уксуснокислому р-ру добавляют избыток насыщ. р-ра $H_2C_2O_4$, осадок ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) промывают горячей водой и спиртом (95°), сушат при 100—105°. Для определения Zn р-р нейтрализуют конц. NH_4OH, добавляют 20 *мл* 4 н. NH_4Cl и 10 *мл* 2 н. CH_3COONa, затем, по каплям, избыток 10%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$, нагревают 2 часа на бане; аморфный осадок переходит в кристаллич. который промывают холодной водой и спиртом (95°) и сушат при 105°. Для определения Mn к р-ру добавляют NH_4OH до слабокислой р-ции, 10 *мл* 4 н. NH_4Cl и избыток $(NH_4)_2HPO_4$ и кипятят. Из горячего р-ра, избытком разб. р-ра NH_4OH осаждают Mn в форме $Mn\ NH_4PO_4 \cdot H_2O$, нагревают $^1/_2$ часа на бане, кристаллич. осадок промывают 3 порциями горячего 1%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$, спиртом (95°) и сушат при 105°. Для определения Co к р-ру в CH_3COOH добавляют избыток конц. H_2SO_4 и отгоняют CH_3COOH на бане, затем продолжают упаривать в тарированном тигле сначала на водяной, затем на песчаной бане и осадок прокаливают при 400—500°. Н. С.

58504. О содержании жирных кислот с сопряженными двойными связями в жире молока. Лембке, Кауфман (Über den Gehalt des Milchfettes an Konjuensäuren. Lembke Andreas, Kaufmann Werner), Milchwissenschaft, 1954, **9**, № 4, 113—114 (нем.; рез. англ., франц.)

Для определения содержания в жире молока диенов (**I**) (9,10- и 10,12-линолевые к-ты и метил-9,10-линолевая к-та) и триенов (**II**) (α- и β-элеостеариновые к-ты, пунициновая и трихозановая к-та) применен спектрофотометрич. метод, основанный на селективном поглощении к-т с сопряженными двойными связями в ближней УФ-области. 150 *мл* молока обрабатывали 80 *мл* эфира; через 5 мин. эф. р-р центрифугировали, выдерживали при 40° и 30 мин. в вакуум-эксикаторе (13—15 *мм* рт. ст.). После выдержки 15—20 мин. в холодильнике жир взвешивали и навеску 0,165 *г* растворяли в 50 *мл* гексана (**III**), предварительно промытого дымящей H_2SO_4, конц. H_2SO_4, водой, р-ром NaOH и снова водой, высушенного над Na_2SO_4 и перегнанного. Для спектрофотометрич. определения **I** измерения вели при конц-ии жира 0,085 *г* в 100 *мл* **III**, **II** — при 0,11 *г* жира в 100 *мл* **III** (исходный р-р жира разбавляли **III**, соответственно, в отношении 1 : 4 или 1 : 3). Для **I** $E^{1\%}_{1\ см} = 1190$, для **II** $E^{1\%}_{1\ см} = 1930$. Отсюда, содержание жирных к-т с сопряженными двойными связями: $X = K\ 100/E^{1\%}_{1\ см} \times a$, где K коэфф. поглощения, измеряемый для **I** при 2300 A, для **II** при 2700 A; a — навеска, в *г* на 100 *мл* **III**. При изучении влияния условий кормления скота установлено, что содержание **I** в жире молока в летнее время года увеличивается в ~3 раза, в то время, как содержание **II** удваивается. Т. Л.

58505. Количественное определение неионных поверхностно-активных веществ. Курата (非イオン活性劑の定量. 藏多正雄), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists Soc. Japan, 1955, **4**, № 6, 1—6 (япон.)

58506. Определение некоторых компонентов в кукурузной патоке с помощью хроматографии на бумаге. Уислер, Хиксон (Determination of some components in corn sirups by quantitative paper chromatography. Whistler Roy L., Hickson John L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1514—1517 (англ.)

Описан хроматографич. метод разделения смеси сахаров (**I**), присутствующих в кукурузной патоке (**II**), с последующим определением их спектрофотометрич. методом. Разделение **I** производят на листах фильтровальной бумаги (18 × 57 *см*) по нисходящему методу. Объем наносимой на бумагу пробы **II** (разб. до содержания твердого остатка 25%) составляет 10 *μл*, общее содержание **I** ~2,5 *мг*. Р-ритель — смесь (по объему) *н*-C_4H_9OH-C_2H_5OH-H_2O (2 : 1 : 1) или этилацетат-пиридин-H_2O (10 : 4 : 3) (А). Для опрыскивания применяют р-р бифталата анилина. **I** извлекают из бумаги двукратной обработкой последней водой (по 5 *мл*) при перемешивании. Для получения окрашенных соединений **I** применяют: C_6H_5OH в среде H_2SO_4 ($\lambda_{макс}$ 490 *мμ*) или смесь C_6H_5OH с 3,5-динитросалициловой к-той в щел. среде ($\lambda_{макс}$ 543 *мμ*). Первый реактив пригоден при содержании *d*-глюкозы в экстракте 10—125 γ, второй — 100—600 γ. Средняя погрешность определения отдельных **I** ±1,3%. Идентифицированы следующие **I**, присутствующие в **II**: глюкоза, мальтоза, изомальтоза, мальтотриоза, изомальтотриоза, мальтотетраоза, мальтопентаоза, мальтогексаоза и мальтогептаоза. Значения R_f и R_g (хроматографич. подвижность, отнесенная к подвижности *d*-глюкозы) при употреблении р-рителя А соответственно: 0,270 и 1,00; 0,176 и 0,65; 0,122 и 0,45; 0,103 и 0,38; 0,078 и 0,29; 0,057 и 0,21; 0,041 и 0,15; 0,030 и 0,11; 0,022 и 0,08. А. Г.

58507. Микроопределение физических констант аминокислот. Соммерейнс (Microdétermination des constantes physiques des acides aminés. Sommereyns G h.), Microchim. acta, 1953, № 4, 322—344 (франц.)

В поляризационном микроскопе изучено поведение аминокислот во время плавления при медленном и быстром нагревании. Кроме того, определялась т-ра плавления и сублимации в нагревательном блоке. Установлено, что т-ры плавления, наблюдаемые в микроскопе и в блоке, сильно различаются между собой и отличаются от литературных данных. Многие аминокислоты легко разлагаются при плавлении, что мешает точности определения т-ры плавления по Кофлеру. Одни и те же соединения обнаруживают различные т-ры плавления, так что этой константой нельзя пользоваться для идентификации аминокислот. Эвтектич. двойные смеси дают более постоянные т-ры плавления, что позволяет использовать полученные данные для идентификации аминокислот. Для эвтектич. смесей исследовались следующие группы аминокислот: 1) аспарагиновая и глутаминовая к-ты с малоновой, ε-аминокапроновой, виннокаменной и янтарной к-тами, гликоколом, сахарином (**I**), диметилглиоксимом, β-аланином, мочевиной (**II**), тиомочевиной (**III**), дициандиамидом (**IV**); 2) норлейцин, лейцин, изолейцин, с глюкозой, лактозой, маннитом, атофаном. **I**, **II**, **III**, **IV**, салициловой, *п*-оксибензойной, гиппуровой, дииодгиппуровой к-тами, салициламидом и хлорацетамидом. М. Ш.

58508. Хроматография на бумаге комплексов аминокислот с металлами. Бек, Часар (Aminosav-fémkomplexek papírkromatografiája. Beck Mihály, Császár Jozsef), Magyarkém. folyóirat, 1955, **61**, № 12, 447—448 (венг.; рез. англ.)

При хроматографическом разделении аминокислот их предварительно переводят в комплексы с металлами, например Cu^{2+}. Хроматографирование таких комплексов выполняют на бумаге Шлейхер — Шюлль 2083/а, используя в качестве подвижного р-рителя смесь диоксана с водой в отношении 80 : 20. Для проявления хроматограмму обрызгивают сначала рубеановой к-той, а потом нингидрином. Значения R_f для комплексов Cu^{2+} с аминокислотами таковы: с глутаминовой к-той 0,31; с глицином 0,22; с аланином 0,36; с аргинином 0,07; с пролином 0,41 и с лизином 0,03. Значения R_f для комплексов глицина с Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и UO_2^{2+} составляют соответственно 0,22; 0,19; 0,18 и 0,14. При совместном хроматографировании комплексов

Cu^{2+} с аргинином и глутаминовой к-той (или с лизином и глутаминовой к-той) получены те же значения R_f, что и для отдельно взятых соединений. Н. П.

58509. Быстрое определение хлора и брома в органических соединениях. Себерены (Szerves vegyületek klór- és brómtartalmának gyors meghatározása. Szeberényi Pál), Országos mezögazd. monoségvizskg. int. évk., 1952—1953 (1954), **2**, 263—265 (венг.; рез. русс., нем.)

Навеску исследуемого в-ва растворяют в спирте или ацетоне, помещают р-р в мерный цилиндр, снабженный фитилем. Фитиль зажигают; газы, выделяющиеся при сгорании определенного объема р-ра, прокачивают водоструйным насосом через 2 поглотительных склянки с 0,5 н. NaOH и 3 склянки с водой (газ проходит через слой жидкости толщиной 5—6 *см*). Скорость сгорания 10 *мл* спирт. р-ра 25—30 мин. Объединенные р-ры из поглотителей жидкости кратковременно кипятят с несколькими каплями 3%-ной H_2O_2, нейтрализуют разб. H_2SO_4 по фенолфталеину, определяют Cl и Br по Мору. Прибор калибруют по $CHCl_3$ или CCl_4 (поправочный коэфф. 1,06—1,1). И. А.

58510. Способ абсорбционного определения количества азота летучих оснований и общего азота. Таката, Такахаси (揮發性基窒素と全窒素の吸收定量法. 高田侃, 高橋信之), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan, Chem., 1954, **8**, № 4, 57—62 (япон.)

58511. Определение формальдегидного числа потенциометрическим методом. Вилер (Formolzahlbestimmung auf potentiometrischem Wege. Wyler O.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 6, 515—524 (нем.; рез. франц.)

Метод определения формальдегидного числа (ФЧ) основан на потенциометрич. титровании р-ром NaOH того основания Шиффа, которое образуется при взаимодействии формальдегида с аминопроизводными, в частности с аминокислотами, содержащимися в фруктовых соках (ФС). 20 *мл* анализируемого ФС разбавляют водой и, если необходимо, для просветления р-ра добавляют 5 *мл* 20%-ного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 5 *мл* 20%-ного $K_4Fe(CN)_6$ при 40°, перемешивают, охлаждают до комнатной т-ры, разбавляют до 100 *мл* водой, фильтруют и pH аликвотной части по потенциометру доводят до 8,5. К полученному р-ру добавляют 10 *мл* 40%-ного р-ра формальдегида с pH точно 8,5 и смесь титруют 0,1 н. р-ром NaOH до pH 9,0 потенциометрич. методом. Расход щелочи на это титрование, отнесенный к 100 *мл* ФС, соответствует величине ФЧ. Поскольку величина ФЧ зависит от конц-ии ФС, ее измерение имеет значение для приближенного определения конц-ии природных соков. При этом нужно учитывать мешающее влияние некоторых в-в на потенциометрич. определение ФЧ, напр. аскорбиновой к-ты. В результате исследования различных ФС установлено, что соки косточковых растений обычно имеют низкие, а соки ягод — высокие значения ФЧ. У вина ФЧ равно нулю. Н. П.

58512. Улучшенный метод открытия формальдегида. Фейгл, Хейнбергер (Improved test for formaldehyde. Feigl F., Hainberger L.), Chemist—Analyst, 1955, **44**, № 2, 47—48 (англ.)

Исследуемый р-р выпаривают с NH_4OH и затем нагревают с реактивом (конц. H_2SO_4, насыщ. хромотроповой к-той); в присутствии формальдегида (I) появляется фиолетовое окрашивание. Чувствительность 0,025 γ I, предельное разбавление 1 : 2 000 000. Материалы, отщепляющие I при пиролизе или при нагревании с конц. H_2SO_4, нагревают в пробирке, снабженной пробкой со стеклянной палочкой, на конец которой помещена капля реактива, на масляной бане до 170—180° в течение 2 или 10 мин. при исследовании фенольно- или мочевино-формальдегидной смолы соответственно. В присутствии I капля реактива, перенесенная на белую пластинку, имеет фиолетовую окраску. Н. Ч.

58513 К. Методика качественного анализа органических соединений. Нодзаки и др. (有機定性分析法. 野崎泰一等. 醫齒藥出版. 184 頁, 400 圓), Исияку-сюппан, 1954, 184 стр. 400 иен. (япон.)

58514 Д. 1. Исследования кондурангина. 2. Колориметрический метод определения кондурангина. Цёльс (1. Untersuchungen über Condurangin. 2. Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Condurangin. Zölss Gerhard. Diss., Graz., 1955, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 23, 18 (нем.)

58515 Д. Хроматография на бумаге для анализа альдегидов и кетонов. Шторп (Die papierchromatographische Analyse von Aldehyden und Ketonen. Storp Carl Bruno. Diss., Math. u. naturwiss. F., F. U., Berlin, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1376 (нем.)

См. также: Элементар. органич. анализ 59172. Полярография 16988Бх. Технич. анализ 59136, 59174, 59444—59446, 60097, 60170, 60171, 60281, 60316; 17011Бх. Др. вопр. 57458, 58569, 59175; 16994Бх, 16997Бх, 16998Бх, 17001—17003Бх, 17006—17010Бх, 17012Бх, 17014Бх, 17020Бх, 17021Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ
ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

58516. Новые лаборатории химической промышленности «Хромос» в Загребе. (Novi laboratoriji kemijske industrije «Chromos» — Zagreb.), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 12, 265—266 (хорв.)

58517. Аналитическая химия на XI Международной выставке. Пфейль (Analytische Chemie auf der Achema XI. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1955, **6**, № 7, 390—398 (нем.)

Описаны приборы и аппараты, показанные на XI Международной выставке, в частности, прибор для определения галоидов в органич. в-вах, представляющий собой модификацию прибора Фойгта, прибор для микроанализа различных газовых смесей, в котором устранены недостатки, свойственные аппарату Орса, и универсальный прибор для электролитич. микротитрования. Описаны также прибор для пипетирования р-ров, полностью автоматич. аппараты с фотоэлектрич. регистрацией для контроля качества отработанной и свежей воды, аналитич. электрич. и прецизионные весы, являющиеся модификацией весов Меттлера, прибор для измерения влажности «Гигрома», основная часть которого представляет собой торсионные весы, а также термостат «Термомикс». Т. Л.

58518. Конструкция микрохимических весов. Ходсман (Microchemical balance design. Hodsman G. F.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 591—597 (англ.; рез. нем., франц.)

Обзор изменений, внесенных в конструкцию микрохим. весов, за последние 5 лет. Библ. 6 назв. А. Б.-З.

58519. **Простые и прочные ультрамикровесы. Асбери, Белчер, Уэст** (A simple robust ultramicrobalance. Asbury H., Belcher R., West T. S.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 598—618 (англ.; рез. нем., франц.)

Подробно описана конструкция, изготовление и наладка коромысловых ультрамикровесов для взвешивания образцов весом ≤700 *мкг* с точностью 0,04 *мкг*. В основу конструкции положена модель, предложенная ранее (Wilson C. L., El-Badry H. M. Symposium on Microbalances. Roy. Inst. of Chem. London. 1950). Коромысло и подвески изготовлены из кварца. Весы помещены в металлич. кожух. А. Б.-З.

58520. **Сравнение канадского первичного радиевого эталона с эталонными источниками других стран. Мичел, Уайт** (International comparisons of the Canadian primary radium standard. Michel W. S., Whyte G. N.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 9, 521—528 (англ.)

Содержание Ra в канадском первичном эталонном источнике Ra измерено по отношению к утвержденному весу Ra в первичном эталонном источнике США путем сравнения интенсивности γ-излучения обоих источников по производимой ими ионизации. Поскольку источники сильно отличаются друг от друга по форме, вводится поправка на различие в ослаблении γ-излучения в том и другом источнике; изложен метод нахождения этой поправки. Произведено сравнение канадского эталонного источника с эталонами других стран. На основании результатов всех сравнительных измерений выведена средняя величина содержания Ra в первичном эталонном источнике, которая находится в удовлетворительном согласии с утвержденным значением. Резюме авторов.

58521. **Проблемы, возникшие при исследовании месторождений радиоактивных минералов и использованная аппаратура. Бербезье, Лальман** (Problèmes posés dans la prospection des minerais radioactifs et les appareils utilisés. Berbezier J., Lallemant C.), Onde électr., 1955, **35**, № 343, 916—928 (франц.; рез. англ.)

Суммирован опыт, накопленный сотрудниками Комиссии по атомной энергии по методике разведки радиоактивных месторождений, а также конструированию и эксплуатации соответствующей аппаратуры. Д. М.

58522. **Жидкостные пузырьковые камеры для изучения ионизующих частиц. Блинов Г. А., Крестников Ю. С., Першин И. И.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 6, 758—760

Доклад на III Всесоюзном совещании по физике космич. лучей. А. С.

58523. **Метод непрерывного контроля аппаратуры для счета импульсов. Фреон** (Une méthode de contrôle continu des appareils de comptage d'impulsions. Fréon M. A.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 11, 892—893 (франц.)

Предложено усовершенствование метода изучения вариации интенсивности космич. излучения со временем, основанного на сравнении космич. излучения с излучением эталонного источника. Импульсы от счетчиков космич. излучения и излучения эталонного источника усиливаются одним усилителем и разделяются на выходе. Это достигается тем, что одна лампа используется в качестве катодного повторителя и фазоинвертора. М. В.

58524. **Криостат для облучения циклотронным пучком при температуре жидкого гелия. Мапотер, Уитт** (Cryostat for cyclotron irradiation at liquid helium temperatures. Mapother D. E., Witt F. E. L.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 9, 843—846 (англ.)

Изготовлен криостат для охлаждения жидким гелием металлич. образцов, облучаемых в течение нескольких дней пучком 12 *Мэв* дейтронов из циклотрона. Криостат металлический и состоит из сферич. сосуда для жидкого гелия объемом 5 *л*, окруженного резервуаром для жидкого азота объемом 6,5 *л*. Все это устройство помещается в цилиндрич. кожух, позволяющий производить откачку для обеспечения тепловой изоляции. Облучаемые образцы помещаются в спец. приспособлении в нижней части криостата. Расход жидкого гелия составляет 600 *см*^{3} в день при отсутствии пучка и ∼5 *л* в день при включенном пучке. Расход жидкого азота меняется от 5 *л* в день без пучка до 10 *л* в день, когда пучок включен. А. П.

58525. **Регенерация трития, применявшегося в ионном ускорителе. Аллан, Кэри, Мак-Кахон, Пул** (The recovery of tritium used in ion accelerators. Allan D. L., Carey J., McCahon J. F., Poole M. J.), Repts Atomic Energy Res. Establ., 1955, № N/R, 494, 2 p., ill. (англ.)

Подробно описывается система колич. регенерации трития, сконструированная с учетом его утечки в центробежном вакуумном насосе, и потерь, связанных с изотопич. обменом трития и водорода в масле центробежного и диффузионного насосов. Я. Ф.

58526. **Принцип бета-спектрографа высокой разрешающей способности с двойным магнитным полем. Лейзи** (Prinzip eines magnetischen Doppelfeldbetaspektrographen hoher Auflösung. Leisi H. J.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 5-6, 460—463 (нем.)

Предложено применить два гомог. магнитных поля различной напряженности для повышения разрешающей способности полукругового β-спектрографа. Найдено, что при соответствующем выборе напряженности второго поля и угла α между линией раздела полей и осью x координатной системы с центром в середине β-источника фокусирующие свойства данного спектрографа могут быть повышены на один порядок. Указана рациональная форма полюсных наконечников и возможность применения третьего поля для фокусировки β-лучей, исходящих из разных точек источника с конечной шириной. А. Л.

58527. **Малогабаритный бета-спектрометр. Баранов С. А., Полевой Р. М.,** Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 14, 2535—2536

Дано краткое описание малогабаритного призменного β-спектрометра с однородным полем, позволяющего осуществить фокусировку первого порядка. Вакуумная камера представляет собой плоскую латунную коробку с фланцами для крепления алюминиевых диафрагм, свинцовых экранов и Г.— М.-счетчиков. Питание катушек магнита осуществляется от батареи аккумуляторов. Поле изменяется с точностью 1% с помощью вращающейся катушки. Детектором служат сцинтилляционные или торцовые Г.—М.-счетчики. Прибор позволяет снимать одновременно электронный и позитронный спектры. Прибор калибровался по электронам конверсии Hg^{198}. При источнике высотой 14 *мм* и шириной 1,2 *мм*, радиусе кривизны 50 *мм* и относительном телесном угле 0,23% получена относительная полуширина *K*-линии 4,5%. И. Б.

58528. **Сцинтилляционный γ-спектрометр с логарифмической зависимостью амплитуды выходных импульсов от энергии. Медер** (Gamma-ray scintillation spectrometer with logarithmic pulse-height response. Maeder D.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 9, 805—808 (англ.)

Описана электронная схема, на которую поступают входные импульсы с крутым фронтом (время нарастания <1 *мксек.*) и которая через 30 *мксек.* дает постоянное

напряжение, пропорциональное логарифму амплитуды входного импульса. Диапазон изменения выходного напряжения составляет 100 *в*; прибор может регулироваться с тем, чтобы охватить отношения амплитуд импульсов от 1 : 2 до 1 : 50. Приведены спектрограммы «серого клина» γ-лучей Ra, полученные с помощью линейной и новой логарифмич. схемы. Расчеты и измерения с различными эталонными источниками показывают, что при применении логарифмич. преобразования энергии эффективность счета импульсов в фотомаксимуме для спектрометра с кристаллом NaJ оказывается почти постоянной в пределах широкого энергетич. интервала. Резюме автора.

58529. **Электронный интерферометр. Мартон, Симпсон, Саддет** (An Electron interferometer. Marton L., Simpson J. Arol, Suddeth J. A.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 11, 1099—1104 (англ.)

Сконструирован электронный интерферометр по схеме, предложенной ранее для оптич. измерений (Kraushaar R., J. Opt. Soc. America, 1950, 40,480). В качестве полупрозрачных и отражающих зеркал используются дифракционные решетки, изготовленные из кристаллов. Получена довольно ясно выраженная картина интерференционных полос. Основная трудность заключается в выращивании кристаллов с правильными гранями и уничтожении аберраций электронных линз. Ведутся работы по дальнейшему усовершенствованию прибора. Л. В.

58530. **Краткий обзор по спектроскопии. Люшер** (Petit abrégé de spectroscopie. Lüscher E.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 18, 370—372 (франц.)

58531. **Устойчивость и чувствительность приборов, применяемых в спектрофотометрическом анализе. Мортон** (The stability and sensitivity of instruments used in spectrophotometric analysis. Morton C.), J. Pharmacy and Pharmacol, 1955, **7**, № 8, 541—548 (англ.)

Для повышения стабильности работы спектрофотометров (СФ) автор предлагает производить питание их не от аккумуляторов, которые требуют ежесуточной подзарядки, а от сети переменного тока через выпрямитель со стабилизатором, собранным по схеме саморегулирующего моста, обеспечивающего высокую стабильность при изменении напряжения в сети до ±50% и полную независимость от колебаний частоты. Регулирующими элементами в мосте являются два барреттера типа Сименса. Барреттеры такого же типа, включенные последовательно в цепь, соединяющую мост с выпрямителем, служат для расширения регулируемой области напряжений. Выпрямитель собран по схеме Греца. Питание его осуществляется от понижающего трансформатора напряжением 6 *в*, питаемого от обычного стабилизатора напряжения. Питание лампы накаливания осуществляют от дополнительной обмотки того же понижающего трансформатора. Замена в СФ микроамперметра 600 *μа* на гальванометр 50 *μа* повышает общую чувствительность СФ и значительно увеличивает устойчивость положения нулевого отсчета. А. Г.

58532. **Спектроскопия и ее применение в геммологии. Андерсон, Пейн** (The spectroscope and its applications to gemmology. Anderson B. W., Payne C. J.), Gemmologist, 1956, **25**, № 295, 25—27 (англ.)

Разбираются различные случаи влияния иона кобальта на окраску искусственных и естественных минералов и стекол. Приводятся спектры поглощения голубого кобальтового стекла с сильными полосами поглощения 6560, 5900, 5380 А и слабой полосой 4950 А и синтетич. голубой шпинели, имеющей соответственные полосы у 6300, 5850, 5400 и 4780 А. Другими методами очень трудно отличить стекло от шпинели. Приводятся также 3 главных полосы поглощения окрашенной кобальтом синтетич. разины (6520, 6100 и 5660 А). Подобным методом исследуются спектры в-в, в которых красящим агентом служит ванадий (естественный сапфир из Бирмы, александрит, синтетич. корунд и т. д.). Л. В.

58533. **Абсорбционная спектроскопия при низких температурах (криоабсорбционная спектроскопия). Хок** (Low-temperature absorption spectroscopy (Cryoabsorption spectroscopy). Hoch Frederic L.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 9, 469—472 (англ.)

Обзор. Библ. 40 назв. Л. А.

58534. **Усовершенствования в методе прессованных дисков для определения некоторых компонентов пеков и битумов с помощью ИК-спектров. Монно, Морель** (Some improvements in the pressed disk technique for the estimation of certain components of pitches and bitumens by infrared absorption. Monnot G. A., Morel P.), Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 4, 180—183 (англ.)

Описана методика колич. анализа пеков и битумов с помощью дисков из KBr. На примере исследования дисков из KBr и порошка кварца различной дисперсности показано, что наименьшее рассеяние дисков наблюдается при размерах частиц меньше 10 *μ*. Смесь антраценового масла в кол-ве 4 *мг* с KBr, добавляемым до общего веса диска 800 *мг*, тщательно растирают в агатовой ступке, прибавляют 0,3 *см*³ р-рителя (CCl_4 или $CHCl_3$) и прессуют с давл. 72 *кг/мм*². Люминесценция получаемых дисков размером 25 × 0,7 *мм* указывает на большую гомогенность в распределении образца при растирании его с р-рителем. Измерения проводят на двулучевом спектрометре с диском сравнения из той же пасты и с измерением поглощения диска в двух взаимно перпендикулярных направлениях диаметра. Для колич. определения антрацена используется полоса 890 $см^{-1}$, карбазола 1250 $см^{-1}$ и 1455 $см^{-1}$, нафталина 770 $см^{-1}$ и фенантрена 810 $см^{-1}$. Результаты анализа отличаются от хим. данных на <5%. В. Л.

58535. **Ультрафиолетовое облучение для искровых источников с воздушным промежутком. Рожа, Грондин** (Ultraviolet irradiation for air-interrupted spark sources. Rozsa J. T., Grondin N. A.), Analyt. Chem. 1954, **26**, № 12, 2001—2002 (англ.)

Для повышения стабильности работы искровых источников с воздушным промежутком последний располагают в поле УФ-излучения. Колебания воспроизводимости для линии внутреннего стандарта снижаются при этом от 5 до ≤2%. Ошибки измерений, равные 2%, снижаются до 1%. Авторы использовали бактерицидную лампу G4T4/1, смонтировав ее с трансформатором и пусковым реостатом. Конец трубки расположен на расстоянии ~25 *мм* от электрода. Л. Р.

58536. **Измерение абсолютной спектральной отражательной способности в области от 1,0 до 1,5 μ. Гир, Данкл, Беванс** (Measurement of absolute spectral reflectivity from 1.0 to 15 microns. Gier Joseph T., Dunkle Robert V., Bevans Jerry T.), J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, № 7, 558—562 (англ.)

Сконструирована установка для измерения абс. отражательной способности различных в-в в области от 1 до 15 *μ*. Установка включает в себя нагреваемую полость, в которую помещается исследуемый образец, и монохроматор с призмой из NaCl. Приведены кривые процента отражения в области 1—15 *μ* для MgO, электролитич. Au, полированной Cu и Mo. Метод пригоден и для неметаллич. поверхностей. В. Б.

58537. **Высокоамперная ртутная дуга как источник для получения спектров комбинационного рассея-**

ния. Шалл (High-current mercury arc Raman source. Shull E. R.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 8, 670—671 (англ.)

Описана усовершенствованная ртутная дуговая лампа (Rank, Sheppard, Szasz, J. Chem. Phys., 1948, 16, 698). Мощное водяное охлаждение позволяет пропускать через лампу токи 40—60*а*. Падение напряжения на лампе 47 *в*. Зажигание лампы осуществляется при помощи высокочастотного искателя течи. Относительные интенсивности голубого триплета: 1 : 1/40 : 1/135 для Hgλ4358,λ4347иλ4339. Применение двух таких ламп позволяет получить спектр комб. расс. жидкого CCl_4 $<$1мин. на 8- дюйм. *f*/2 камере). А. Б.-З.

58538. Использование монохроматора в рефрактометрии. Показатели преломления и дисперсии углеводородов высокого молекулярного веса. Дейвис, Шислер (Use of a monochromator in refractometry. Refractive indices and dispersions of high molecular weight hydrocarbons. Davis Raymond T., Schiessler Robert W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1824—1827 (англ.)

В качестве источника монохроматич. излучения для рефрактометрич. исследований предлагается использовать монохроматор с вольфрамовой лампой высокой интенсивности. Авторы воспользовались для этой цели спектрометром Гертнера L231, выходная щель которого служила источником света для рефрактометра Аббе. Дисперсия спектрометра в области 400—800 *мμ* равна 3—34 *мμ/мм*. Точность установки шкалы барабана спектрометра — 1A. Постоянство т-ры призм рефрактометра поддерживалось в пределах ±0,02°. Измерение *n* производилось с точностью ±0,0001. Для 14 углеводородов измерен *n* (λ). Измерения проводились в области 4358—6678 A в 7 точках спектра при т-рах 25 и 30°. По данным измерений вычислены для каждого в-ва постоянные *c* и ν_0 ур-ния для дисперсии *n* Селмейера — Друде $n^2-1 = c/(\nu_0^2 - \nu_\lambda^2)$ и постоянные $n\infty$, *c* и λ^* ур-ния Гартмана $n\lambda = n\infty + c/(\lambda - \lambda^*)^{1,6}$. Л. Р.

58539. Сенситометр для серийных определений эффекта Шварцшильда в широких пределах. Эггерт, Вартбург (Ein Sensitometer für Serienbestimmungen des Schwarzschildeffektes (Reziprozitätsfehlers) in weiten Bereichen. Eggert J., Von., Wartburg R. von), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 353—361 (нем.)

Описано автоматич. приспособление для получения кривых почернения всех видов фотоэмульсий при освещении их через ступенчатый клин излучением с одним и тем же спектральным составом. Время освещения изменяется от 10^{-5} до 10^3 сек. В качестве источника излучения используется ксеноновая разрядная трубка и ксеноновая дуговая лампа. Подробно описаны электрич. схемы зажигания, питания источников света и приборы для измерения времени освещения. Приводится пример обработки результатов, получаемых на описываемом приборе, с построением кривых равного почернения для расчета показателя Шварцшильда. В. Л.

58540. Фигуры Гайдингера и циркулярно поляризованный свет. Шерклифф (Haidinger's brushes and circularly polarized light. Shurcliff W. A.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 5, 399 (англ.)

При наблюдении неба через круговой поляризатор замечены фигуры Гайдингера обычного типа, описанные ранее лишь для случая линейной поляризации света (Cords O., Optik, 1947,2, 423). Для правовращающего поляризатора направление фигуры — слева вверх направо, для левовращающего — слева вниз направо. Вращение поляризатора в своей плоскости не изменяет направления фигуры. Для правого и левого глаза направления фигуры отличаются примерно на 10°. Направление фигуры Гайдингера может служить признаком при визуальном определении класса кругового поляризатора (правый или левый). Л. Р.

58541. Теория молекулярного генератора и усилителя мощности. Басов Н. Г., Прохоров А. М. (The theory of a molecular oscillator and a molecular power amplifier. Bassov N. G., Prokhorov A. M.), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 96—99, Discuss. 99—105 (англ.)

Доклад на Международной конференции по радиоспектроскопии в Лондоне в апреле 1955 г. (РЖХим, 1956, 29435). Приводится краткая стенограмма дискуссии по различным вопросам радиоспектроскопии, затронутым на конференции. А. Б.

58542. О возможных методах получения активных молекул для молекулярного генератора. Басов Н. Г., Прохоров А. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 2, 249—250

В отличие от предыдущей работы (РЖХим, 1956, 53681) авторы рекомендуют другой метод получения активных молекул, состоящий в предварительном облучении молекулярного пучка вспомогательным ВЧ-полем, вызывающим резонансные переходы между некоторым верхним и нижним уровнями молекул. Роль ВЧ-поля сводится или к обогащению молекулами верхнего уровня, при переходе с которого излучается частота генератора, или к уменьшению числа молекул на нижнем уровне. Предложенный метод может быть использован в следующих случаях: 1. Верхний (1-й) и нижний (2-й) уровни молекул являются соседними вращательными уровнями, принадлежащими к одному и тому же колебательному состоянию молекулы. Уровень (3-й), с которого или на который происходит поглощение вспомогательной высокой частоты, принадлежит к соседнему колебательному состоянию молекулы. 2. Все три уровня являются вращательными уровнями молекул типа асимметричного волчка. 3. Уровни 1-й и 2-й являются уровнями сверхтонкой структуры одного из вращательных состояний, а уровень 3-й—один из уровней сверхтонкой структуры соседнего вращательного состояния. 4. Уровни 1-й и 2-й являются уровнями, обусловленными инверсионным удвоением одного из вращательных состояний, уровень 3-й — один из инверсионных уровней соседнего вращательного состояния. О. Ю.

58543. Электромагнитный разделитель изотопов. Берна, Кассиньоль (Un séparateur électromagnétique d'isotopes. Bernas René, Cassignol Charles), Ondeélectr., 1955, **35**, № 344, 1094—1100 (франц.; рез. англ.)

Описан прибор для электромагнитного разделения изотопов, основанный на фокусировке предварительно ионизированных атомов при их движении в поперечном магнитном поле $<$12 000 *гс*. Магнитное поле действует лишь на части пути ионов, в секторе шириной 60°. Теоретич. разрешение аппарата 250, кома снижает его до 70. Особое внимание уделено проблеме нейтр-ции пространственного заряда с помощью электронов, для чего вблизи от источника ионов помещены дополнительные сетки. Эффективность такой методики иллюстрируется приведенными масс-спектрограммами цинка. Т. Б.

58544. Замечания о применении радиочастотного масс-спектрометра в химии (Предварительное сообщение). Корнидеш, Тот (Megjegyzések a rádiófrekvenciás tomegspektrométer kémiai alkalmazásának kérdéséhez. Cornides István, Tóth Lajos), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 1, 30—40 (венг.; рез. англ.)

Сообщение о постройке радиочастотного масс-спектрометра для решения ряда хим. и физ.-хим. задач. Л. А.

58545. **Некоторые детали для радиоспектроскопа миллиметрового диапазона со штарковской модуляцией. Окая** (Some devices for the Stark modulation millimeter — wave spectrograph. Okaya Akira), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 11, 1024—1028 (англ.)

Описаны широкодиапазонная умножительная головка, поглощающая ячейка, обладающая малыми потерями, синхронный детектор и модулятор. А. Б.

58546. **Флуоресцентный рентгеновский спектральный анализ и его значение для исследования металлов. Вернер** (Die Röntgen-Fluoreszenz-Spektralanalyse und ihre Bedeutung für die Metallkunde. Werner Otto), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 12, 721—737 (нем.)

Обзор. Библ. 42 назв. В. С.

58547. **Рентгеновская спектроскопия в ультрадлинноволновой области. Херглоьц** (Röntgenspektroskopie im ultraweichen Gebiet. Verwendung eines Seemann—Hochvakuumspektrographen für die Plangittermethode. Herglotz Heribert), Abhandl. Dokumentationszentr. Techn. und Wirtsch., 1953, № 18, 31 (нем.)

Рентгеновский спектрограф типа Зеемана приспособлен для исследований в области мягких рентгеновских лучей. Кристалл заменен плоской диффракционной решеткой 288 штрихов на 1 *мм*. Угол падения лучей на решетку ~1°. Проведены предварительные испытания прибора на первичных лучах. Попытка использования вторичного излучения оказалась неудачной из-за малой интенсивности лучей. *K*-излучение Mg возбуждалось *K*-излучением Al. В. С.

58548. **Прибор для механического определения параметров установки рентгеновских камер обратной съемки. Качанов Н. Н.**, Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 2, 241—242

Описан прибор для механич. определения расстояний между щелью и пленкой и между пленкой и объектом при установке рентгеновской камеры обратной съемки с плоской кассетой. Прибор состоит из планшета с системой концентрич. полуокружностей, и двух подвижных линеек с визиром, одна из которых связана с угловым сектором, на котором нанесены угловые деления 90—180°. Прибор позволяет определять диаметр кольца фокусируемой линии. А. Б.-З.

58549. **Источник широкого пучка флуоресцентных рентгеновских лучей. Ларсон, Майерс, Рош** (Wide—beam fluorescent X-ray source. Larson H. V., Myers I. T., Roesch W. C.), Nucleonics, 1955, **13**, № 11, 100—102 (англ.)

Описан широкий и достаточно равномерный источник монохроматич. рентгеновского излучения. Трубка 220-*кв* промышленной установки соединена со стальной шестидюймовой (~150 *мм*) трубой, выложенной внутри латунью, а снаружи — свинцом. В трубе, под углом к первичному пучку, устанавливается радиатор, являющийся источником флуоресцентного излучения. Для получения излучения Cu, Cd и Pb используются металлич. пластинки, для получения излучения La, W, U используются их хим. соединения с легкими элементами $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $H_2 \cdot WO_4$; U_3O_8. Для Cu, Cd и La применяется напряжение 60 *кв*, для тяжелых элементов применяется напряжение 84—130 *кв* и с целью поглощения L и M излучения, фильтр из Sn. В статье приведена таблица с подробными данными по равномерности, пучка, дозе, рассеянного излучения, толщине фильтров и т. д. М. У.

58550. **Обогреваемый держатель образца для рентгеновского диффрактометра. Вуд** (Heated sample-holder for X-ray diffractometer work. Wood Elizabeth A.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 1, 60 (англ.)

Держатель образца для рентгеновского диффрактометра Норелко состоит из керамич. блока, внутри которого размещены нихромовый (до т-р ⩽500°) или Pt-нагреватель (для т-р >500°) и лоток из Al, в который помещается исследуемый образец. Лоток укрепляется над нагревателем. Размеры поверхности образца обычные. При т-ре 600° держатель охлаждается водой. А. Б.-З.

58551. **Приспособление для высокотемпературного рентгеновского исследования монокристаллов. Дент, Тейлор** (An attachment for high-temperature single-crystal X-ray work. Dent L. S., Taylor H. F. W.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 3, 89—91 (англ.)

Сконструирована печь к рентгеновскому гониометру Unicam S.25, позволяющая исследовать монокристаллы и порошковые образцы при т-рах до 900° на Cu-излучении. В качестве нагревателя используется Ni-фольга толщиной 0,025 *мм* в форме цилиндра, которая служит одновременно фильтром. Мощность, потребляемая нагревателем, 100 *вт* при 900°. Кристалл крепится к гониометрич. головке и вставляется внутрь нагревателя. Указано, что с таким нагревателем возможно работать и на Mo-излучении, но с применением Zr-фильтра или при замене Ni-нагревателя на циркониевый. А. Б.-З.

58552. **Изучение формваровых реплик. Агар, Ревелл** (A study of the formvar replica process. Agar A. W., Revell R. S. M.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 1, 17—25 (англ.)

Подробно изучен процесс приготовления формваровых реплик с образцов, обладающих структурой различной глубины. В качестве образцов использованы сталь и кристаллы кальцита. С помощью электронного микроскопа изучены формваровые негативные реплики и реплики, подтененные с прямой или обратной стороны, толщиной 700, 1400 и 4000 А. Полученные данные сравнивались с данными структуры, полученными с помощью интерференционного микроскопа. Показано, что на обратной стороне реплик толщиной 700 А наблюдается структура, воспроизводящая с точностью до 70% структуру исследуемого образца. Негативная реплика имеет наибольший контраст и правильно отображает структуру, если ее толщина не превышает удвоенную глубину структуры, при этом разрешение без подтенения составляет 200, а с подтенением 100 А. В. Л.

58553. **Метод нанесенных испарением углеродных реплик в электронной микроскопии и его применение к изучению фотографических зерен. Брэдли** (An evaporated carbon replica technique for use with the electron microscope and its application to the study of photographic grains. Bradley D. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, **5**, № 3, 96—97 (англ.)

Для электронномикроскопич. изучения зерен фотографич. эмульсии автор пользовался углеродными репликами, изготовляя их, в отличие от Кёнига (König H., Helwig G., Z. Phys., 1951, **129**, 491—503), путем непосредственного осаждения C на объект. На электронных микрофотографиях подтененных и неподтененных углеродных реплик с препаратов различных фотографич. эмульсий внутри каждого зерна видно небольшое плотное образование, по мнению автора,— частица Ag, выделившегося при освещении препарата во время изготовления реплики. Микрофотографии сферич. частиц полистиролового латекса указывают на поверхностную подвижность атомов C. А. Ш.

58554. **Толщина образца и разрешение в электронной микроскопии. Кослет** (Specimen thickness

and image resolution in electron microscopy. Cosslett V. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 1, 10—13 (англ.)

Теоретическими расчетами с учетом потери энергии электронами, рассеянными на в-ве образца, и с учетом сферич. аберрации объективной линзы подтверждается экспериментально установленное правило, по которому разрешение электронных микрофотографий биологич. объектов составляет 0,1 толщины объекта. Отмечается, что это правило справедливо для биологич. срезов толщиной 100—200 A и что недостаточно высокое разрешение для ряда биологич. препаратов должно быть приписано малому контрасту. Обсуждаются способы повышения контраста путем предварительной обработки препарата в электронном пучке повышенной интенсивности, протравливания образца соединениями тяжелых металлов и уменьшения объективной апертурной диафрагмы. Особо подчеркивается, что использование фильтра, создающего тормозящее электромагнитное поле и тем самым удаляющего электроны, испытавшие при рассеянии большие потери энергии, значительно улучшает контраст и разрешение. При этом становится возможным наблюдение углеродных структур с размерами, сравнимыми с разрешающей способностью прибора. Использование небольших ускоряющих напряжений для таких структур значительно улучшает их контраст. В. Л.

58555. Использование золя золота для фокусировки в электронной микроскопии высокого разрешения. Флуэтт, Тимс (Use of gold sols as an aid to focusing in high-resolution electron microscopy. Flewett T. H., Tymms Pamela), Nature, 1956, **177**, № 4498, 98 (англ.)

При работе с малоконтрастными объектами и тонкими срезами фокусировку изображения рекомендуется проводить по частицам золя золота, наносимым предварительно на препарат. Золи золота, используемые для этой цели, хорошо видны в электронном микроскопе, сильно отличаются от деталей структуры исследуемых препаратов и могут быть приготовлены с различной конц-ией и с различными размерами частиц по способу, описанному ранее (Turkevich J. и др., Disc. Faraday Soc., 1951, **11**, 55). В. Л.

58556. Измерение диэлектрических величин ε и tg δ. Тушинский (Pomiar wielkości dielektrycznych ε i tg δ. Tuszyński Wacław), Szkło i ceramika, 1956, **7**, № 1, 10—12 (польск.)

Обзор способов измерений диэлектрич. величин различных сортов стекла. В. С.

58557. Методы измерения контактной разности потенциалов. Мёринг (Meßmethoden der Voltaspannung. Möhring K.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 2, 102—114 (нем.)

Обзорный доклад для Комиссии по эксперим. методам в Международном комитете по электрохим. термодинамике и кинетике. Изложена теория измерения контактной разности потенциалов и дано подробное описание методов измерения этой разности.

Библ. 46 назв. И. З.

58558. Усовершенствованный аппарат для резания монокристаллов. Пьонтелли, Ривольта, Штернхейм (Improved apparatus for cutting single crystals. Piontelli R., Rivolta B., Sternheim G.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 12, 1206 (англ.)

58559. Регистрирующий вакуумметр. Херд, Коррин (A recording vacuum gauge. Hurd Dallas T., Corrin M. L.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 11, 1126—1128 (англ.)

Описывается регистрирующий вакуумметр для низких давлений, являющийся видоизменением вакуумметра Ленгмюра: изменение емкости между неподвижным электродом и молибденовой пластиной размером 3,2 × 0,15 × 100 *мм*, скорость демпфирования колебаний которой является функцией состава и давления газа, модулирует колебания ВЧ-генератора. Результирующий сигнал генератора демодулируется дискриминатором, усиливается и записывается. Давление газа определяется из записанной кривой. С. К.

58560. Ротационный вискозиметр для поверхностных пленок. Эллис, Ланем, Панкхерст (A rotational viscometer for surface films. Ellis S. C., Lanham A. F., Pankhurst K. G. A.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 2, 70—73 (англ.)

Описанный прибор позволяет измерять поверхностную вязкость мономолекулярной пленки при постоянном поверхностном давлении и неизменном агрегатном состоянии в-ва. Кольцо диам. 6 *см* из Pt-проволоки диам. 0,51 *мм*, покрытое парафином, плавает на поверхности воды с пленкой и приводится во вращение со скоростью 1,8—24 об/мин синхронным мотором с помощью подвеса из проволоки из фосфористой бронзы диам. 0,1—0,05 и длиной 35 *см*. Поверхностная вязкость η определяется по углу скручивания проволоки по ф-ле: $\eta = \tau\,(1/R_1^2 - 1/R_2^2)/4\pi\Omega$, где Ω — угловая скорость кольца радиуса R_1, R_2 — радиус внешней границы пленки и момент скручивания $\tau = c\Delta$, где c — постоянная упругости скручивания и Δ — угол скручивания. Искажающее влияние вязкого усилия поверхности воды учитывается вторым опытом в отсутствие пленки. Поверхностное давление меняется сдвигающейся планкой и измеряется методом Гасталла. Скручивание достигало 3000°, что при Ω = 0,6 рад/сек давало 0,3—5,0 поверхностных пуаз. В. Р.

58561. Улучшенный психрометр. Момбехер (Verbesserte Psychrometer. Mombächer R.), Holz (DFR), 1956, **10**, № 1, 19 (нем.)

Кратко описаны психрометр с прямым отсчетом относительной влажности и регистрирующий психрометр с раздельной непрерывной механич. записью т-р сухого и смоченного термометра. В обоих случаях термометрич. чувствительные элементы при изменениях т-ры и влажности деформируются и поворачивают на соответствующие углы указывающую или регистрирующие стрелки. Приборы рассчитаны на измерения в сушильных камерах. Диапазон измерений 20—120°. Л. П.

58562. Быстродействующий гигрометр с положительной короной с острия. Андерссон, Херц (A fast hygrometer using positive point corona. Andersson N. E., Hertz C. H.), Appl. Scient. Res. 1955, **B5**, № 1-4, 179—181 (англ.)

Описан непрерывно действующий гигрометр, основанный на зависимости при коронном разряде с острия кол-ва образующихся в единицу времени нитевидных разрядов (стримеров) от влажности заполняющего разрядный промежуток воздуха. Основным элементом устройства является плексигласовая камера с положительным и отрицательным электродами, между которыми приложено постоянное стабилизированное напряжение 3000 *в*. Положительный электрод выполнен из заостренной Pt-проволоки диам. 0,3 *мм*, а отрицательный — из меди. По оси отрицательного электрода высверлен канал, содействующий стабилизации разряда и служащий, одновременно, путем для прохождения исследуемого воздуха через разрядный промежуток. Возникающие стримеры создают на сопротивлении 100 *ком*, включенном последовательно с отрицательным электродом, импульсы напряжения, которые воспринимаются схемой счета частоты импульсов и фиксируются гальванометром или самописцем. Прибор измеряет влажность воздуха, протекающего со скоростью 5 *см³/сек*, с точностью ±1% в диапазоне 30—100% относительной влажности при комнатной т-ре. Л. А.

58563. Приспособление для автоматической установки жидкости на нулевом делении бюреток. Пчелинцев Д. А., Завод. лаборатория, 1956, **22,** № 3, 361—362

К верхней части бюретки обычного прибора для титрования припаивается отросток с краном, соединенный с резиновым баллоном, стеклянным насосом или медицинским шприцем, с помощью которых в бюретке создается вакуум. Жидкость из бутыли засасывается в бюретку через трубку, оканчивающуюся капилляром, находящимся внутри бюретки. Конец капилляра устанавливается у нулевого деления бюретки. Излишек жидкости автоматически сливается обратно при установлении в бюретке атмосферного давления. И. Л.

58564. Дистанционно-вакуумное приспособление для работы с пипетками. Райт (A remote vaccum-operated pipette controller. Wright Evan), Atomics, 1956, **7,** № 1, 30—31, 37 (англ.)

Трехходовой металлич. кран при помощи коммуникаций из тонких медных трубок соединяет пипетку с вакуумной системой (заполнение пипетки) и с атмосферой или другим источником давления (опорожнение пипетки). Для регулирования скорости опорожнения и накопления пипеток в соответствующие линии установлены игольчатые вентили. В третьем положении крана в пипетку подается сильное давление для очистки ее продувкой. Приспособление позволяет забирать в пипетки 0,1—50 *мл.* А. Б.-З.

58565. Сцинтилляционный счетчик для исследования радиоактивных газов. Странкс (A scintillation counter for the assay of radioactive gases. Stranks D. R.), J. Scient. Instrum., 1956, **33,** № 1, 1—4 (англ.)

Разработан и изготовлен сцинтилляционный счетчик для исследования радиоактивных газов со слабым β-излучением. Люминесцирующее в-во наносится на стенку колбы с газом, рядом с которой находится фотоумножитель. Точность измерений 0,5%. Изучено излучение C^{14}. При малых давлениях получена прямо пропорциональная зависимость интенсивности излучения от давления. При больших давлениях наблюдается отклонение от линейности, обусловленное поглощением β-излучения самим газом. Самопоглощение хорошо учитывается равенством $A_p = A_0 \exp(-\mu p)$, где $\mu = 6{,}33 \cdot 10^{-3}$ (*см.* рт. ст.)$^{-1}$, а A_0— активность газа при нулевом давлении. Подобным же методом была измерена активность жидкостей (р-ров $K^{35}SCN$, $K^{36}Cl$, $K^{40}Cl$) и твердых в-в ($BaC^{14}O_3$). Л. В.

58566. Регистрация α-частиц сцинтилляторами из ZnS. Гольдемберг, Силва, Вильяса (A detecção de partículas alfa com cintiladores de ZnS. Goldemberg J., Silva E., Villaça S. S.), An Acad. brasileira cienc., 1955, **27,** № 2, 141—150 (порт.; рез. англ.)

Проведен ряд опытов с целью найти оптимальные условия использования экранов из ZnS для регистрации α-частиц. Наилучшие результаты получены с коллимированным пучком α-частиц и при толщине фосфора, близкой к пробегу α-частиц в экране. Исследовано влияние толщины фосфора на скорость счета и проведено сравнение полученных результатов с теоретич. зависимостью. Резюме авторов.

58567. Некоторые характеристики счетчиков Гейгера — Мюллера, содержащих хлор в качестве гасящего газа. Уорд, Крамбейн (Some characteristics of chlorine quenched Geiger — Mueller counters. Ward A. L., Krumbein A. D.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26,** № 4, 341—351 (англ.)

Изучались характеристики счетчиков, наполненных Ne и Ar с примесью Cl. Счетчики имеют стеклянный баллон и нить из Ti или Zr диам. 0,15—0,5 *мм.* Исследовалась зависимость начального потенциала от конц-ии Cl для счетчиков, наполненных различными смесями Ar и Ne. Максим. давление 100 *мм* рт. ст. Начальный потенциал и длина плато возрастает с увеличением конц-ии Cl при неизменном общем давлении. Наклон плато с увеличением кон-ции Cl сначала уменьшается, а затем остается постоянным. Приведены номограммы позволяющие определять начальный потенциал для счетчиков различных размеров в зависимости от общего давления смеси и процентного содержания Cl в Ne (до 5% Cl). В. Л.

58568. Поправка на самопоглощение и поглощение окном в 2π-пропорциональном счетчике β-частиц для некоторых продуктов деления. Канингхейм, Сайзленд, Уиллис (The self—absorption and window-absorption corrections in the 2 β—proportional counter for certain fission products. Cuninghame J. G., Sizeland M. L. (Miss), Willis H. H.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1955, C/R 1646, 5 pp, 20 fig (англ.)

При использовании 2π-пропорционального счетчика вместо торцового нужно заново определить поправки на самопоглощение и поглощение окном. Используемый счетчик имеет вид цилиндра диам. 5 и высотой 3,7 *см.* Анодом является петля из константановой проволоки диам. 0,25 *мм.* В качестве счетного газа применяется метан, медленно протекающий через счетчик. Для получения кривых самопоглощения в счетчик вносили источник, представляющий осадок соли исследуемого элемента (сульфат или оксалат) на самой тонкой подложке (Al 440 *мг/см²*). Затем осаждением из р-ра приготовлялись более толстые источники, которые измерялись в счетчике. С каждым источником получено три кривых поглощения: 1) без абсорбера, 2) с абсорбером из алюминия толщиной 0,44 *мг/см²*, 3) с абсорбером из алюминия толщиной 5,53 *мг/см²*. Получены кривые для 16 ядер. Л. М.

58569. Криометрический анализ малых образцов органических веществ. Матьё (Analyse cryométrique de petits échantillons de substances organiques. Mathieu M.-P.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, **63,** № 8-10, 333—356 (франц.)

Описан прибор и метод, позволяющий определить общее содержание примесей до 0,2 мол.% в образцах органич. в-в (от 0,5 до 1 *г*) на основе анализа кривых плавления. Методика проверена на образцах бензола, содержащего примеси толуола и нафталина. В. В.

58570. Усилитель с низким уровнем шума для термопар и система регулировки температуры. Дофине, Вудс (Low-level thermocouple amplifier and a temperature regulation system. Dauphinee T. M., Woods S. B.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26,** № 7, 693—695 (англ.)

Описано электронное устройство для поддержания постоянной т-ры с точностью до 0,0002°. Чувствительным элементом устройства является дифференциальная термопара (хромель-алюмелевая или медно-константановая), сравнивающая регулируемую т-ру со стандартной. На усилитель постоянного тока, состоящий из первого прерывателя, двух каскадов усиления, катодного повторителя и второго прерывателя, демодулирующего усиленный сигнал, подается э. д. с. этой термопары. Оба прерывателя работают синхронно с частотой ~40 *гц* от общего мотора. Усилитель постоянного тока имеет низкий уровень шумов и общий коэфф. усиления ~10^7, благодаря чему может быть обнаружен входной сигнал ~10^{-2} μ*b*. Демодулированный сигнал с выхода усилителя подается через низкочастотный фильтр на электронный регулятор, поддерживающий в диапазоне 0—70 *в* постоянное напряжение на подогревателе. Ток через подогреватель определяет число и мощность выходных ламп регулятора. При-

ведены блок-схема устройства, эскиз прерывателей, а также подробные электрич. схемы усилителя постоянного тока и электронного регулятора напряжения. Л. А.

58571. **Чувствительные записывающие измерители объемов. Кок** (Some sensitive and recording volumeters Kok Bessel), Biochim. et bopihys. acta, 1955, **16**, № 1, 35—44 (англ.; рез. нем., франц.)

Описаны конструкции нескольких типов приборов для быстрого определения объема газа, выделяющегося при хим. р-циях и т. д. Основной частью приборов является реакционный и компенсационный сосуды, соединенные капилляром, в котором находится капля ртути, служащая нуль-индикатором. Объем компенсационного сосуда для выравнивания давлений при выделении газа в реакционном сосуде может меняться с помощью поршня, соединенного с микрометрич. головкой. Разработана следящая система, позволяющая осуществить непрерывную регистрацию и автоматич. запись показаний приборов. Пороговая чувствительность приборов доходит до 10^{-2} *мл*. Д. М.

58572. **Циркуляционный метод исследования равновесия реакции синтеза аммиака при высоких давлениях. Сидоров И. П., Строганов Е. Ф.**, Тр. Н-и. и проектн. ин-та азотной пром-сти, 1954, вып. 4, 235—240

Описан циркуляционный метод изучения равновесия р-ции $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows NH_3$, который позволяет при продолжительной циркуляции газовой смеси довести р-цию до равновесия при более низких т-рах и давлениях. Описана конструкция элементов установки для изучения равновесия р-ции синтеза NH_3 при давл до 600 *атм* и т-ре до 600°. Метод рекомендуется для исследования равновесия других хим. р-ций при высоких давлениях. А. Р.

58573. **Камера, делающая миллион снимков в секунду. Брикснер** (One million frame per second camera. Brixner Berlyn), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 10, 876—880 (англ.)

58574. **Сурьмяно-индиевый фотоэлемент. Митчел, Голдберг, Керник** (InSb photovoltaic cell. Mitchell G. R., Goldberg A. E., Kurnick S. W.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 1, 239—240 (англ.)

Фоточувствительный элемент размером 1,0 × 0,1 × × 0,025 *см* вырезан из кристалла InSb, растянутого при застывании для образования области $p - n$-перехода. Темновое сопротивление при 77° К 20 000 *ом*. Спектральная чувствительность распространяется до λ 5,7 μ. Мощность ~10,5 в/(вт/см²) при λ 2 μ. Инерционность <2 μсек. Приведена характеристика спектра собственных шумов фотоэлемента. Ю. Т.

58575. **Высокочувствительные фотопроводящие слои. Томсен, Бьюб** (High-sensitivity photoconductor layers. Thomsen S. Milton, Bube Richard H.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 664—665 (англ.)

Описаны два способа изготовления фотопроводящих (ФП) слоев CdS или CdSe с примесями Cl или Cu. Порошковые слои получают нанесением на подложку взвеси микрокристаллич. ФП-порошка в р-ре пластика. После затвердевания образуется прочный ФП-слой. Спеченные слои получают разбрызгиванием водн. смеси CdS или CdSe с хлоридом и солью Cu на соответствующую поверхность, высушиванием и обжигом. Темновое сопротивление R слоев обоих типов изменяется от 10^{10} до 10 *омсм* в зависимости от конц-ии и соотношения примесей: введение Cl уменьшает R, а введение Cu в образец, содержащий Cl, повышает R. Чувствительности слоев обоих типов близки к таковым у монокристаллов, однако отличаются от последних значительно более длинноволновой границей (до 9000 А против 5200 А) из-за повышенного содержания Cu. Приведены характеристики фотоэлементов из этих слоев. Ч. М.

58576. **О спектральном распределении чувствительности к свету некоторых химических препаратов и о контейнерах, защищающих от действия света. I. Предварительные исследования. II. Экспериментальное устройство для облучения. Карльсен** (Om lysfølsomme stoffers spektralfølsomhed og om strålingsbeskyttende beholdere. I. Hidtidige undersøgelser. II. Bestrålingsopstilling. A. Carlsen Tage, Dansk. tidsskr. farmaci, 1955, **29**, № 12, 261—300 (дат.; рез. англ.)

Описано устройство для облучения светочувствительных хим. препаратов. Источником света служит угольная дуга, позволяющая производить облучение препаратов мощным пучком света в течение времени от 4 час. до 1 мин. Необходимая для облучения спектральная область выделяется жидкими светофильтрами из KNO_2, *n*-нитроанилина, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$. Интенсивность света, которым облучается препарат, регулируется посредством помещения на пути лучей стеклянных пластин, покрытых слоем металла различной толщины. Конструкция прибора для облучения позволяет поддерживать т-ру исследуемого в-ва строго постоянной в течение всего времени облучения. В. Л.

58577. **Экспериментальные методы определения электродной поляризации. Пьонтелли** (Méthodes expérimentales de détermination de la polarisation des électrodes. Piontelli R.), Galvano, 1954, **23**, № 211, 12—13 (франц.)

Краткий обзор работ автора. Т. Ш.

58578. **Прибор для измерения pH. I, II. Вейнекус** (De pH-meting. I, II. Wijnekus F. J. M.), Of fset, 1954, **9**, № 17, 288—289; № 18, 306—307 (голл.)

58579. **Метод измерения импеданса капельного электрода. Рандлс** (A method of measuring the A. C. impedance of a dropping electrode. Randles J. E. B.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 11, 1246—1248 (англ.)

Описан метод измерения импеданса (Z) капельного ртутного или амальгамного электрода во время роста одной капли, основанный на осциллографич. регистрации промежутка времени от начала роста капли до момента баланса соответствующего моста, служащего для измерения Z. Ошибка в измерении Z не превышает 1%. И. З.

58580. **Измерение pH в небольшом объеме раствора. Коменда** (Měření pH v malém objemu roztoku. Komenda J.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 1, 32 (чеш.)

Описана конструкция приспособления для измерения pH в р-ре с объемом 0,5—1 *мл*. Приспособление состоит из U-образной трубки, наполняемой р-ром KCl, обычного каломельного электрода и измерительной кюветы, отделенной от р-ра KCl пористой перегородкой, в которую погружается сурьмяный электрод. Точность измерений ±2 *мв*. В. С.

58581. **Газо-жидкостная хроматография в качестве препаративного метода. Амброз, Коллерсон** (Use of gas — liquid partition chromatography as a preparative method. Ambrose D., Collerson R. R.), Nature, 1956, **177**, № 4498, 84 (англ.)

Краткое сообщение о создании автоматич. управления для периодич. повторения хроматографич. цикла на установке для разделения C_4-углеводородов (см. РЖХим, 1956, 40023). Управление вентилями осуществляется сигнальными часами и 50-позиционным контактором. При разовой загрузке в 1 *г* разделяемой смеси за день перерабатывается 70—80 *г*. В. А.

58582. Счет капель по изменению емкости. Рик-кетс (A capacity-change drop counter. Ricketts R. E.), Analyst, 1955, **80**, № 948, 213—214 (англ.)

Описан счетчик капель, принцип действия которого основан на изменении режима работы лампового генератора при прохождении капли через конденсатор колебательного контура. Точность измерения ±1%. Т. Б.

58583. Два непрерывнодействующие приемника фракций. Грубхофер (Zwei kontinuierlich arbeitende Fraktionensammler. Grubhofer N.), Chem. Ingr-Techn., 1956, **28**, № 2, 119—120 (нем.; рез. англ., франц.)

В первом приемнике фракции из фракционной колонны попадают в пробирки, установленные в ряд на тележке, которая движется под колонной. Движение осуществляется при помощи тяги, соединенной с будильником. Приемник позволяет отбирать за 6—8 час. 40 фракций с точностью 10—20%. Во втором приемнике фракции собираются на бумажную ленту шириной 16 *мм* и длиной 50 *м*, которая сматывается с ролика. После нанесения фракции лента проходит нагреваемую камеру для удаления р-рителя. Полученные фракции могут быть определены и вымыты с ленты. Приемник позволяет фракционировать одновременно восемь смесей. Данный принцип использован в автоматич. аппаратуре для определения аминокислот. А. Л.

58584. Анализатор распределения размеров частиц.— (Particle size distribution analyser.), Engineer, 1955, **199**, № 5170, 283 (англ.)

Кратко описан прибор для определения распределения размеров частиц порошка, основанный на законе Стокса. Образец порошка в кол-ве 0,1 *г* разбивается струей сухого азота и вдувается в верхнюю часть отстойника высотой 220 *см*. Вес осаждающихся в отстойнике частиц непрерывно регистрируется автоматич. электронными торзионными весами. Знание плотности образца дает возможность быстро определить диаметр частиц и их относительное содержание путем наложения стандартного шаблона на диаграмму (вес осевших частиц от времени). Прибор может измерять частицы в диапазоне 1—250 μ, причем время полного анализа в зависимости от размера частиц и их плотности колеблется от 15 мин. до 3 час. Л. А.

58585. Фотоэлектрический счетчик ядер с определением их размеров. Рич (A photo-electric nucleus counter with size discrimination. Rich T. A.), Geofis. pura e appl., 1955, **31**, № 2, 60—65 (англ., рез. нем.)

Описана разновидность фотоэлектрич. счетчика ядер конденсации Ноллана-Поллака, применяемого для определения размеров частиц. В конденсационной камере нового прибора проба берется при атмосферном давлении и затем расширяется в двух резервуарах. Расширение в первом резервуаре происходит быстро и это определяет максимум пересыщения. Расширение во втором сосуде происходит достаточно медленно, чтобы капли воды увеличились и пересыщение ограничилось уровнем, не превышающим начальный. В то же время расширение должно быть настолько быстрым, чтобы процесс оставался адиабатическим. Калибровка остается в основном одной и той же до тех пор, пока сумма двух объемов постоянна. При отсчете играют роль только те частицы, размер которых меньше размера, определяемого начальным пересыщением. Т. Р.

58586. Метод зонального плавления для очистки органических веществ, температура плавления которых ниже комнатной. Рёк (Zonenschmelzverfahren zur Reinigung organischer Substanzen mit Schmelzpunkten unter Raumtemperatur. Röck H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 4, 81 (нем.)

Сосуд с очищаемым в-вом помещают в сосуд, наполненный водой, который в свою очередь помещают в сосуд Дьюара с охладительной смесью (лед + вода). Внутри сосуда с в-вом имеется трубка, по которой с регулируемой скоростью передвигается нагреватель. Зона плавления перемещается снизу вверх. Последнюю верхнюю порцию в-ва сливают через спец. отверстие. Нагревание повторяют несколько раз. Эксперим. результаты по очистке технич. C_6H_6 показывают, что трехкратное зональное нагревание уменьшает понижение т-ры замерзания от 0,414 до 0,080°. Метод особенно пригоден в случае образования смешанных кристаллов в очень малых конц-иях. И. Л.

58587. Вискозиметр для разбавленных растворов полимеров. Крейг, Гендерсон (A viscometer for dilute polymer solutions. Craig A. W., Henderson D. A.), J. Polimer Sci., 1956, **19**, № 91, 215—218 (англ.)

Сконструирован вискозиметр для измерения вязкости разбавленных р-ров полимеров, являющийся видоизменением ранее предложенного прибора. (Ubbelohde L., J. Inst. Pet. Tech., 1937, **23**, 427). Дана схема вискозиметра и расчет протекания жидкости в приборе. Градуировка проводится по воде при различных т-рах. Проведено измерение вязкости р-ров некоторых полимеров в толуоле. Ошибка измерений 1%. Л. В.

58588. Калориметрия высокополимеров. III. Новый тип адиабатической рубашки и калориметра. Уэртингтон, Маркс, Дол (Calorimetry of high polymers. III. A new type of adiabatic jacket and calorimeter. Worthington A. E., Marx P. C., Dole Malcolm), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 698—702 (англ.)

Усовершенствован описанный ранее калориметр (К) для измерения теплоемкости высокополимеров при т-рах от —30 до 300° (Сообщение II, Dole и др., Rev. Scient. Instrum., 1951, **22**, 818). Цилиндрич. сосуд с отношением длины к диаметру ~1 объемом 300 *см*³ изготовлен из нержавеющей стали толщиной 0,65 *мм*. Полимер укладывается на лотки из серебряной фольги, что способствует быстрому выравниванию т-ры. Внутри К заполняется He, а снаружи окружен экраном из тонколистового Ag для защиты от потерь на излучение. К помещается внутри адиабатич. рубашки. Для уменьшения тепловых колебаний рубашка изготовляется из меди, покрытой снаружи слоем пористого алюминия. Этот слой имеет меньшую плотность и меньшую теплопроводность, чем массивный металл. Крышки адиабатич. рубашки защищены рядом экранов. Разности т-р в рубашке не превышали 0,5°. Ход К 0,0004° в 1 мин. Для калибровки проводятся измерения теплоемкости Al_2O_3 в виде синтетич. сапфира. Ошибка в измерении теплоемкости ±0,2% при комнатной т-ре и повышается до ±0,5% при 300°. Описана также калибровка счетчика ватт-часов. А. Л.

58589. Рентгеноспектральный химический микроанализ в отдельной точке шлифа. Баровский И. Б. В кн.: Пробл. металлургии. Изд-во АН СССР, М., 1953, 135—139

Рассмотрены принципиальные схемы существующих рентгеновских спектрографов с изогнутым кристаллом. Возможные варианты использования изогнутых кристаллов для увеличения интенсивности диффрагированного монохроматич. излучения получаются путем геометрич. построения. Отмечена возможность полезного использования «обращенного» метода «на прохождение», при котором точечный источник рентгеновских лучей располагается на фокальной поверхности изогнутого кристалла (круг Роуланда), а диффрагированный пучок монохроматич. лучей проходит через кристалл и регистрируется, напр., электронным умножителем. В качестве анода точечного источника

рентгеновских лучей предлагается использовать металлографич. шлиф, в различных точках которого можно производить рентгенохим. анализ. Размер фокусного пятна должен быть ⩽50 μ, лучше порядка 5 μ. А. Е.

58590. **Аппаратура для полумикроанализа газов, предназначенная для определения остаточных газов. Минков, Партхасатхи** (A semi-micro gas analysis apparatus for the determination of the permanent gases. Minkoff G. J., Parthasathi N. V. V.), Analyst, 1954, **79**, № 939, 379—382 (англ.)

Разработана конструкция стеклянной аппаратуры для определения CO_2, H_2, O_2, CO, N_2 и CH_4 полумикроаналитич. методом в образцах газа объемом 0,5—0,3 *мл*. Принцип работы аппаратуры заключается в смешении O_2 с H_2 и CO в присутствии окиси меди при т-ре 285° с последующим удалением избытка кислорода ме ью при этой же т-ре. Образующиеся H_2O и CO_2 последовательно вымораживаются жидким воздухом, после чего измеряется давление остаточного газа при постоянном объеме на каждом этапе вымораживания. CH_4 окисляется над катализатором Арнейля (Arneil A., J. Soc. Chem. Ind., 1934, **53**, 891) при 600°. Давление N_2 измеряется манометром. Показано, что воспроизводимость результатов анализов составляет ±0,5%. А. Б.-З.

58591. **Определитель уровня жидкого воздуха. Роледер** (Wskaźnik poziomu ciekłego powietrza. Rohleder Józef), Roczn. chem., 1955, **29**, № 4, 1129—1133 (польск.; рез. англ.)

Устройство состоит из дифференциальной термопары, один спай которой является чувствительным элементом, а другой находится при комнатной т-ре. Чувствительный спай нагревается с электрич. нагревателем мощностью ∼ 1 *вт*, намотанным непосредственно на термопару. Момент пересечения чувствительным спаем уровня жидкого воздуха (ЖВ) определяется по изменению э. д. с. термопары. Инерционность устройства, выражаемая временем, за которое изменение э. д. с. достигает половины своей величины, составляет <6 сек., а дополнительный расход ЖВ за счет тепла, выделяемого нагревателем, равно ∼18 *см*³ в 1 час. При снижении мощности подогрева увеличивается инерционность и уменьшается изменение э. д. с. термопары при пересечении уровня ЖВ. Л. А.

58592. **Полумикронагреватель с чувствительной регулировкой дистилляции. Сток, Филл** (A semi-micro hotplate with sensitive distillation control. Stock John T., Fill M. A.), Lab. Practice, 1955, 4, № 12, 501—502 (англ.)

Описано устройство для дистилляции или других процессов, требующих нагревания небольших кол-в. Для предотвращения загорания в случае пролития эфира или других горючих в-в в приборе используется нагреватель, теплоизолированный с боков и снизу асбестом и зажатый между двумя металлич. пластинками. Нагреватель потребляет мощность ∼60 *вт* и питается от сети 220 *в*. Последовательно с подогревателем включена лампочка от карманного фонаря, служащая сигнализатором включения. Предлагается 2 варианта крепления нагревателя. В первом случае он располагается на теплоизолирующей подставке, снабженной зажимами, с помощью которых подставка крепится на металлич. стержне. Регулировка мощности подогрева осуществляется изменением расстояния от нагревателя до объекта. Для этой цели подставка поворачивается вокруг стержня на нужный угол. Во втором варианте нагреватель монтируется на подвижном обхвате лабораторного зажима для хим. посуды, а регулировка мощности осуществляется тем же путем с помощью зажимного винта. Л. А.

58593. **Способ ремонта тиглей. Ли Юй-вэнь** (漏坩堝的修補方法．李玉文），鑄工, Чжугун, 1955, № 11, 21 (кит.)

58594. **Лабораторная фильтровальная колонка.** (Labor-Schock-Filter.), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 9, 114 (нем.)

Предложена фильтровальная колонка производительностью 300 *л/час* для осветления р-рителей, к-т и других мутных жидкостей. В качестве фильтров использовались деревянные или пластмассовые сетки с кизельгуром, смонтированные в прозрачной колонке. Подобная конструкция производительностью 3000—12 000 *л/час* может быть применена для осветления р-ров в произ-ве бумаги, асбеста, ликеров, эссенций и масел. А. Л.

58595. **Просто изготавливаемый аналитический стеклянный фильтр. Эрдей, Бузаш** (Könnyen elkészíthető analitikai üvegszűrő. Erdey László, Buzás Lajosné), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 12, 443—447 (венг.; рез. нем.)

Описание простого лабор. способа приготовления, конструкции и возможностей использования пористых стеклянных фильтров, заменяющих фабричные фарфоровые и стеклянные фильтрующие тигли. Н. П.

58596. **Устройство для поддержания постоянного уровня в ванне с кипящим солевым раствором. Филлипс** (A constant level device for use with boiling brine baths. Phillips M. A.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1905, 143—144 (англ.)

Устройство представляет собой наполненную водой бутылку, горлышко которой удлинено с помощью узкой стеклянной трубки, вставленной в пробку. Бутылка в перевернутом виде укреплена над ванной так, что конец стеклянной трубки располагается несколько ниже уровня солевого р-ра. При падении уровня р-ра за счет испарения воздух входит через стеклянную трубку в бутылку и вытекающая вода компенсирует убыль р-ра. Для удобства работы стеклянная трубка снабжается запирающим краном или резиновой трубкой с зажимом. Л. А.

58597. **Методы обращения с жидким аммиаком и сернистой кислотой. Абэ, Исихара** (液化したアンモニアおよび亜硫酸の使用法．阿部末吉，石田清春（，分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 9, 592—595 (япон.)

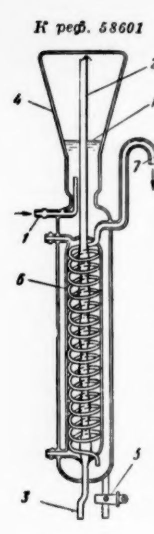
Обзор. Библ. 15 назв. А. С.

58598. **Стеклянный вращающийся выпариватель с постоянной подачей. Кон** (Continuous-feed, all. glass rotating evaporator. Kohn Paul), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 6. 1061 (англ.)

Прибор состоит из круглодонной колбы, горловина которой снабжена полусферич. шлифом. Колба соединяется с длительной воронкой с помощью форштоса с отводом для присоединения к вакуумной системе, имеющего по концам соответствующие шлифы. На горловину колбы свободно насаживается подшипник, закрепляемый в штативе (под углом ∼45°). Вращение колбы осуществляется от электромотора при помощи резинового ремня, накинутого на резиновую трубку, плотно насаженную на горловину колбы между шлифом и подшипником. Шлиф колбы смазывается смазкой. Колба с исследуемым р-ром нагревается на водяной бане. Н. М.

58599 Д. **Электролиз с автоматическим ограничением потенциала и с применением электронного кулометра. Мартин** (Automatic limited potential electrolysis using an electronic coulometer. Martin Ernest Lynne Jr. Doct. diss. Indiana Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1323—1324 (англ.)

К реф. 58601



58600 П. Прибор для анализа газовых смесей по принципу теплопроводности. Гиде (Einrichtung zur Analyse von Gasgemischen nash dem Wärmeleitfähigkeitsprinzip. Giede Willy). Пат. ГДР 6133, 28.12.53

Прибор для анализа газовых смесей состоит из нескольхих камер: камер для газов, используемых в качестве эталонов, и камер для исследуемых газов, образующих металлич. блок. В центральной части камер расположено туго натянутая и нагреваемая током проволока, за счет которой повышается т-ра газа. Разность между т-рами проволок в камере с газом-эталоном и анализируемым газом обусловливает разность электрич. сопротивлений проволок в указанных камерах, которая может быть измерена с помощью мостика. Прибор выполнен в двух вариантах. Т. Л.

58601 П. Получение дистиллированной воды. Уинфилд (Production of distilled water. Winfield J.) [Edison Swan Electric. Co., Ltd]. Англ. пат. 694607, 22.07.53

Описан аппарат для получения дистилл. воды. Водяной пар (см. рис.), подводимый через трубку *1*, частично конденсируется, а несконденсированная его часть, барботируя через воду, заполняющую прибор, до уровня *H*, удаляется из аппарата вместе с летучими примесями через открытый конец *3* трубки *2*. Нелетучие примеси, содержащиеся в паре, могут откладываться на стенках конусообразной части аппарата *4*; для их удаления, а также спуска воды служит кран *5*. Сконденсированный пар проходит через змеевик *6*, охлаждаемый с внешней стороны водой, и удаляется из аппарата по трубке *7*. Аппарат может быть выполнен из стекла или металла. Н. С.

См. также: Спектрографы 58339, 58371. Фотометр 58436. Спекание твердых тел 57747. Водоупорность 59448. Газообразующая способность 17026Бх. Анализ газа 58478, 58696, 17028Бх. Печь 59125. Автоклав 60205. Крекинг (определение серы) 59174. Фазовое равновесие 57483. Определение pH 17553Бх. Полярография 57677. Электрофорез 57641; 17027Бх. Органический анализ 58498, 59092. Др. вопр. 57862, 58476, 59491, 59835

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

58602. Химическая промышленность на Германской промышленной ярмарке. Ганновер, 25 апреля—4 мая 1954 г. Валь (Les industries de la chimie á la foire industrielle d'Allemagne. Hanovre (25 avril—4 mai 1954). Val André), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1233—1238 (франц.)

58603. Химическая промышленность. Ягги (Chemische Inductrie. Jaggi R.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 3, 49—52 (нем.)

Обзор по хим. пром-сти Швейцарии за 1954 г. Г. Р.

56804. Отчет об общем собрании делегатов Научно-технического общества инженеров и техников химической промышленности (Sprawozdanie ze zwyczajnego walnego zjazdu delegatow «SNTITPChem». T. L.), Przem. chem., 1956, **12**, № 3, 125—129 (польск.)

58605. О планировании научно-исследовательских работ в химической промышленности Китая. Хоу Дэ-пан (對制訂化學工業方面研究工作計划的意見. 侯德榜), 科學通報, Кэсюэ тунбао, 1956, № 3, 44—48 (кит.)

58606. Применение ионообменников в неорганической технологии. Венке (Användning av jonbytare i oorganiska, tekniska processer. Wenke Bror), IVA tidskr., 1955, **26**, № 5, 208—218 (швед.)

Обзор. Ионообменники применяются для умягчения и деминерализации воды, рекуперации CrO_3 из гальванич. ванн, Cu из вод ф-к медно-аммиачного щелка и для диафрагм электролитич. способа опреснения воды. К. Г.

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

58607. Опыты по увеличению устойчивости промышленного ванадиевого катализатора к перегреву (Предварительное сообщение). Кучинский, Росохович (Proby uod pornienia wanadowego katalizatora przemysłowego na przegrzanie. (Komunikat wstepny). Kuczynski W., Rosochowicz J.), Przem. chem., 1956, **12**, № 2, 110 (польск.)

Исследовалась р-ция каталитич. окисления SO_2 в SO_3 при следующих условиях: содержание SO_2 в газовой смеси 7%, объемная скорость 5200 *л/час*, размер зерен катализатора (К) 1—2 *мм*, высота слоя 10 *см*. Активность К заметно снижается после его нагревания при 700° в течение 5 час. Напр. степень превращения SO_2 в SO_3 для исходного К при 450° равна 82,9% и при 500° 92,1%, а для перегретого К соответственно 51,9% и 77,5%. Установлено, что активность К после нагревания при 700° остается почти без изменений при добавлении 5% алюмогеля, получаемого из $Al_2(SO_4)_3$ осаждением 1 н. р-ром $NaHCO_3$ или 1 н. р-ром смеси $NaHCO_3 + Na_2CO_3$. Так, в случае $NaHCO_3$ степень превращения для перегретого К равна (в %): для 450° 80,2 (вместо 81,6), а для 500° 89,3 (вместо 90,3). С. Я.

58608. Активность сульфида железа. I. Регенерации массы, поглощающей серу. II. Мокрый способ обжига пирротина. III. Термодинамический анализ полученных данных. Инаба, Коно (鉄硫化物の反應性に關する研究. 第1報. イオウ固着劑の再生. 第2報. 磁硫鉄鑛の濕式焙燒. 第3報. 前報の熱力學的考察. 稲葉哲雄, 河野和夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 12, 879—881, 881—883, 883—884 (япон.)

1. Fe в шариках для поглощения S (приготовленных нагреванием смеси (1 : 1) $Fe(OH)_3$ и кизельгура при 450° в течение 2 час.) превращали в FeS пропусканием при 450° светильного газа, содержащего CS_2. После регенерации FeS воздухом, паром, CO_2, смесью воздуха с паром или смесью CO_2 с паром при 500—900° в течение различных промежутков времени (до 270 мин.) определяли содержание S. Хорошие результаты получены при применении смеси воздух—пар, CO_2 (>800°) или пара (>700°).

II. Пирротин, содержащий Fe 48,3%, S 29,4%, нагревали при 500—900° в потоке пара для извлечения S. Максим. выход 71% при извлечении S получен при 900° и скорости пара 80 *см/мин* при применении руды,

измельченной до 0,1 *мм*. Приведены термодинамические расчеты р-ции. Г. Р.

58609. Каталитическое окисление SO_2 на V_2O_5—TiO_2. Катализатор и его мембранный потенциал. Кубо, Танигути, Катаока (V_2O_5—TiO_2 系觸媒による SO_2 酸化反應と膜電位. 久保輝一郎, 谷口雅男, 片岡金吉), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 705—707 (япон.)

V_2O_5-катализаторы (на носителе TiO_2) с различным содержанием V_2O_5 (до 25 вес.%) приготовлялись из V_2O_5 (или NH_4VO_3) и TiO_2 брикетированием и нагреванием при 630° в течение 2 час. Определена каталитич. активность катализаторов при окислении SO_2 воздухом при 450°. Пологий максимум активности обнаружен у катализатора, содержащего ~8% V_2O_5. Мембранный потенциал (измеренный для брикетированных пластин толщиной 1 *мм* из порошкообразных катализаторов с различным содержанием V_2O_5, погруженных в растворы 0,1 и 0,01 н. KCl при комнатной т-ре) изменяется в зависимости от содержания V_2O_5 аналогично активности, напр. катализатор с высоким мембранным потенциалом показал высокую каталитич. активность. Г. Р.

58610. Изучение скорости абсорбции сернистого ангидрида окиснохромовым абсорбентом на моделях. Авербух Т. Д., Серебренникова М. Т., Бакина Н. П., Трофимова В. С., Ж. прикл. химии, 1954, 27, № 10, 1042—1055

Определены коэфф. скорости абсорбции k_g для SO_2 р-ром основного сульфата Cr в различных лабор. скрубберах. В скруббере диам. 100 *мм* с насадкой из колец Рашига диам. 17 *мм* и с секционной хордовой насадкой с крестообразной и параллельной укладкой, а также в орошаемой трубке диам. 16 *мм*, K_g возрастает при увеличении скорости газа и интенсивности орошения, что указывает на участие газовой и жидкостной пленок в общем сопротивлении абсорбции. При одинаковых объемных скоростях газа и жидкости K_g при сплошной хордовой насадке (K_g ÷ 17 — 18 *г* $SO_2/м^2$ *час. мм* рт. ст., плотность орошения 17 $м^3/м^2$ *час*) больше величины K_g при кольцевой насадке в ~2 раза ввиду неполноты смачивания последней. В механич. скрубберах с дисковой насадкой с малым числом оборотов величины K_g близки к K_g в насадочных скрубберах; расход электроэнергии при продольных (относительно движения газа) дисках меньше, чем при поперечных. K_g мало зависит от т-ры жидкости и газа (до 40°), заметно уменьшается при увеличении конц-ии абсорбента, уменьшается при увеличении конц-ии SO_2 в газе (особенно при 1—10% SO_2): скорость абсорбции W (*г/час*) при этом прямо пропорциональна конц-ии газа, что указывает на то, что движущей силой абсорбции является не хим. емкость абсорбента, а разность парц. упругостей $\Delta P_{ср}$(*мм* рт. ст.) SO_2 в газе и р-ре; это оправдывает применение ур-ния $W = K_g A \Delta P_{ср}$, где A — поверхность насадки, $м^2$. Абсорбция SO_2 окиснохромовым р-ром является хемосорбцией, сопровождаемой химически обратимой р-цией, протекающей во всем диффузионном слое жидкости. Уменьшение K_g при увеличении конц-ии SO_2 в газе связано с отклонениями от закона Генри. K_g для SO_2 при поглощении окиснохромовым р-ром в 1,5—2 раза меньше величины K_g при поглощении SO_2 другими абсорбентами. Г. Р.

58611 П. Усовершенствования производства серы (Perfectionnements à la fabrication du soufre) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Франц. пат. 1075475, 18.10.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 3, 474—475 (франц.)]

Серу получают непрерывно, пропуская шихту сверху вниз через обогреваемую снаружи первую (сверху) реторту. Шихта, состоящая из сульфата щел.-зем. металла, углеродистого материала и SiO_2 или глины, при этом нагревается до 900—1400°. Газы, выходящие из первой реторты, содержащие пары S, после отделения S, пропускают снизу вверх через обогреваемую снаружи вторую реторту, через которую сверху вниз циркулирует смесь сульфата щел.-зем. металла и углеродистого материала (можно с добавкой SiO_2 или глины); эта смесь нагревается до 500—1100°, для получения смеси газов с бо́льшим содержанием паров S. Г. Р.

58612 П. Метод производства нерастворимой серы (Procédé de production de soufre insoluble) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1076451, 17.10.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 456, 215 (франц.)]

Серу, содержащую значительное кол-во нерастворимой в CS_2 модификации, получают быстрым охлаждением перегретых паров S распыленной струей воды. К. Б.

58613 П. Способ получения газов с большим содержанием двуокиси серы (Verfahren zur Herstellung von schwefeldioxydreichen Gasen) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 296655, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1586 (нем.)]

Руду, содержащую S, обжигают в псевдоожиженном слое (ПС) в O_2. Часть обжигового газа охлаждают и вместе с O_2, потребным для обжига, подают снизу вверх через ПС почти обожженного огарка при т-ре, ниже т-ры размягчения со скоростью, необходимой для создания ПС. В ПС подводится измельченная S-руда, а из слоя отводится соответствующее кол-во огарка и часть обжигового газа, возвращаемого в цикл и соответствующего кол-ву подаваемого O_2. Содержание O_2 в газе регулируют так, чтобы теплота р-ции была достаточна для поддержания необходимой для обжига т-ры и компенсации тепловых потерь. При обжиге серных колчеданов, содержащих 40—50% S, в ПС вводят циркуляционный газ с содержанием 12—20% O_2. При работе с бо́льшим содержанием O_2, необходимы мероприятия для охлаждения ПС. К газам, выходящим из ПС, можно добавлять O_2 для окисления увлеченных несгоревших частиц обжигаемого материала. Г. Р.

58614 П. Способ получения серы, окислов и сульфатов металлов из сульфидных руд. Кусс, Эмерт, Дитрих, Эльбель, Цирнгибль (Verfahren zur Gewinnung von Schwefel, Metalloxyden und Metallsulfaten aus sulfidischen Erzen. Kuss Ernst, Emert Oskar, Dietrich Alfred, Elbel Arnold, Zirngibl Hans) [Duisburger Kupferhütte]. Пат. ФРГ 936505, 15.12.55

На сульфидную руду (пирит) действуют циркулирующим газом, содержащим ~90% SO_2 и 2—8% O_2. Газ перед поступлением в печь нагревают в теплообменнике до т-ры >500°, причем нагрев и конц-ию O_2 регулируют таким образом, что т-ра в нижней части шахтной печи (куда вводится газ) удерживается в пределах 800—1000°. Материал перед загрузкой нагревают в инертной атмосфере до 400—550°; в результате тепло газа в верхней части печи расходуется на отщепление S, а т-ра газа снижается до 650°. Регулируя экзотермич. и эндотермич. р-ции, избегают потерь S за счет окисления и получают огарок, содержащий <5% S. Выделение жидкой S происходит при охлаждении газа до 150° в рекуператоре или парообразователе. Газ возвращают в цикл после добавки необходимого кол-ва O_2. Охлаждение переработанной руды от 700 до 400° производят в печи (или спец. объеме) в токе SO_2- и O_2-содержащего газа так, что при всех т-рах парц. давление SO_2 над рудой лежит ниже упру-

гости диссоциации $FeSO_4$. В целях облегчения сульфатизации цветных металлов руду предлагается тонко измельчать и гранулировать до размера 2—20 *мм* с добавкой 5—15 вес.% насыщ. р-ра солей ($MgCl_2$, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, NaCl, KCl, Na_2SO_4 K_2SO_4 или их двойных солей), каталитически ускоряющих процесс выделения S. Кол-во катализатора составляет 2—10% от веса руды. Л. Х.

См. также: 58651, 59007, 59154

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

58615. **Безводный аммиак.**—(Anhydrous ammonia.—), Nat. Safety News, 1954, **69**, № 2, 34—35, 64, 68, 70, 72—74, 76, 78, 80 (англ.)
Обзор. Библ. 31 назв. Г. Р.

58616. **Номограмма для определения плотностей водных растворов аммиака. Танс** (Chart gives aqueous ammonia densities. Tans A. M. P.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 10, 218 (англ.)
Приведены номограмма и ф-лы для определения плотностей 0—50%-ных водн. р-ров NH_3 при т-рах от —10 до 55°. Г. Р.

58617. **Изменение способа выдачи аммиака из весовых танков. Гриднев И. В., Коносов В. А.**, Сб. предлож. по экон. электр. и тепл. энергии, премир. на 9-м Всес. конкурсе. М.—Л., 1955, 233—235
Предложена новая схема питания испарительной аммиачной установки на азотно-туковом з-де холодным жидким NH_3 без подогрева его в весовых танках. Схема позволяет резко снизить общий расход пара на испарение NH_3 и использовать избыток пара низкого давления в смежных цехах. А. Р.

58618. **Катализаторы для синтеза аммиака. I. Восстановление в потоке газа при атмосферном давлении. II. Теплостойкость, определенная в потоке газа при атмосферном давлении. Тэрасаки, Нагаи** (アンモニア合成解媒の研究. 第1報. 平壓流動法による還元の検討. 第2報. 平壓動流法による耐熱性の検討・寺崎義男. 永井信哉), 工業化學雑誌. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 5, 309—311, 311—312 (япон.)
I. Fe расплавляли в токе O_2, добавляли Al_2O_3 и K_2O и измельчали до размера 1,4—1,6 *мм*. Полученный катализатор восстанавливали смесью $3H_2 + N_2$ при 400—450° при различных скоростях потока газа. Восстановление проверяли измерением кол-ва воды в отходящем газе. Восстановление ускорялось при повышении скорости потока газа и т-ры. Однако активность быстро восстановленного катализатора ниже, чем медленно восстановленного.
II. Активность (А) того же катализатора сравнивали с А образцов, нагревавшихся при 700° в течение 3—15 час.; А некоторых катализаторов после нагревания снижается, что объясняется присутствием посторонних элементов, напр. S, P, As и др. Поэтому теплостойкость катализатора, приготовленного из лома Fe, значительно ниже, чем у приготовленного из чистого Fe. Г. Р.

58619. **О скорости реакции окисления аммиака. II. Окисление аммиака под повышенным давлением и обсуждение результатов. Бретшнайдер** (O szybkosci reakcji utleniania amoniaku. II. Utlenianie amoniaku pod cisnieniem zwiększonym i dyskusja wyników. Bretsznajder S.), Przem. chem., 1955, **11**, № 1, 17—20 (польск.; рез. русс., англ.)
Расчеты показали, что при окислении NH_3 (10% в газовой смеси) под давл. 8 *ата* и 930° в промышленном контактном аппарате на Pt — Rh-сетке (с поверхностью 1 $м^2$ из проволоки диам. 0,09 *мм* с 1024 *отв*/$м^2$) при нагрузке 330 *кг/час* NH_3 и выходе 95%, необходимая толщина сетки в 3,5 раза меньше вычисленной и что кол-во реагирующего NH_3 значительно больше кол-ва NH_3, которое может продиффундировать к поверхности катализатора (К). Обсуждаются причины расхождения расчетных и опытных данных, а также зависимость скорости процесса от влияния различных факторов: увеличение поверхности К в процессе активации, неоднородность поверхности К, возникновение новых активных центров, ускоряющих р-цию образования NO. Следует принять, что р-ция окисления NH_3 протекает в диффузионном объеме на поверхности К. Менее вероятно, что процесс начинается на поверхности К и протекает затем в виде цепных р-ций в газовой фазе. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 36397. Г. Р.

58620. **Скорость реакции синтеза аммиака на катализаторе Удэ. Кондо, Синдо, Охаси, Хасэгава** (ウーデ解媒によるアンモニア合成速度について・近藤信一, 進藤益男, 大橋九萬雄. 長谷川正春), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec. 1955, **58**, № 3, 166—168 (япон.)
Определены скорости р-ции синтеза NH_3 при 300—550° и различных объемных скоростях на 2 образцах катализатора Удэ (I), приготовленных из 1 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 0{,}8\ AlCl_3$ с добавлением 0,2 моля $FeCl_3$ (и без него) и на 2 образцах плавленного катализатора (II), содержащего (в %): Fe_3O_4 94, Al_2O_3 3—4, CaO 1 и K_2O 1—2. Ур-ние скорости р-ции на I аналогично ур-нию для II, но скорость синтеза NH_3 на I ниже, чем на II. Энергии активации составляют (*ккал/моль*): для I 20,84—25,21, для II 16,98—19,61. Г. Р.

58621. **Теория процесса получения азотной кислоты из аммиака. Хофтейзер** (Theoretische aspecten bij de salpeterzuurbereiding uit ammoniak. Hoftijzer P. J.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 5, 71—77 (голл.)
Обзор. Библ. 37 назв. К. Г.

58622. **Заводы азотной кислоты государственных угольных шахт. Янсен** (De salpeterzuurfabrieken van de staatsmijnen. Jansen J. R.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 5, 61—65 (голл.)
Описана схема произ-ва HNO_3 Нидерландского государственного комбината фиксации атмосферного азота при управлении угольными шахтами. К. Г.

58623. **Краткий обзор химии гидразина. Шифер** (Kurzer Überblick über die Chemie des Hydrazins. Schifer Erich), Lab.-Praxis, 1956, **8**, № 3, 27—30 (нем.)
Приведены физ. и хим. свойства гидразина, его гидрата и солей, а также лабор. и промышленные методы получения и применения гидразина и его производных. Г. Р.

58624 К. **Технология азотных соединений. Том I. Синтетический аммиак. Бласяк, Лайдер, Павликовский, Соболевский** (Technologia zwiasków azotowych. Tom. I. Amoniak syntetyczny. Błasiak Eugeniusz, Laider Konstanty, Pawlikowski Stefan, Sobolewski Ludwik. Warszawa, PWT, 1955, 663 s., il., 62 zł.) (польск.)

58625 Д. **Абсорбция окиси азота растворами сернокислой закиси железа. Мамон Л. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1955

58626 П. **Способ и аппаратура для получения азотной кислоты из газов, полученных при окислении аммиака. Шнур** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak-Verbrennungsgasen. Schnur Friedrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 934586, 27.10.55

Способ получения HNO_3 отличается тем, что нитрозные газы перед поступлением в абсорбционные башни проходят окислительную башню, состоящую из нескольких секций, дном которых (за исключением нижней секции) служат тарелки с одним или несколькими колпачками; над каждой тарелкой расположены насадка и устройство для орошения насадки; для того, чтобы относительная степень окисления в отдельных секциях была приблизительно одинакова, высота секций постепенно (по ходу газа) увеличивается. В каждой секции к-та с помощью отдельного насоса циркулирует в замкнутом цикле через особый выносной холодильник; в верхних секциях к-та охлаждается до более низкой т-ры, напр. рассолом с т-рой 4° (на входе); охлаждающая вода может проходить холодильники нижних секций последовательно. Избыток к-ты из каждой секции стекает с тарелки по переливной трубе (или другому устройству) на насадку нижележащей секции, а со дна — выводится в соответствующий цикл абсорбционной системы, или выводится из каждой секции отдельно. Способ позволяет получать (без увеличения абсорбционного объема) к-ту более высокой конц-ии, напр. 51%-ную вместо 48%-ной, благодаря тому, что в каждой секции устанавливается средняя конц-ия к-ты, которая в верхних секциях выше, чем в середине большой башни, не разделенной на секции. Г. Р.

См. также: 57541, 58572, 58597, 59153

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

58627. Транспорт кальцинированной соды. Эванс (Bulk handling of soda ash. Evans N. L.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1954, **135**, № 3520, 1329—1330 (англ.)

Описаны транспортные средства, механизмы и технич. приемы, эффективно применяемые при массовых (свыше 2000—3000 *т* в год) перевозках и при хранении Na_2CO_3. Для перевозки соды применяются специальные вагоны, на стенках которых для быстрой разгрузки устанавливаются вибраторы. Описывается новый способ (применяемый в США) хранения Na_2CO_3 в месте потребления в виде осадка — твердой фазой является $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, жидкий поверхностный слой представляет собой насыщ. р-р Na_2CO_3. Хранение в этом случае должно производиться при т-ре $\geqslant 36°$, которая при интенсивном расходе и пополнении Na_2CO_3 достигается за счет теплоты растворения. А. Ч.

58628. Формулы и таблицы для равновесия: аммиак—углекислота в конденсатах. Хёмиг (Formeln und Tafeln für das Ammoniak Kohlensäuregleichgewicht in Kondensaten. Hömig H. E.) Energie, (DFR), 1956, **8**, № 1, 14—17 (нем.)

В дополнение к данным по равновесию NH_3—CO_2 (РЖХим, 1955, 25780) приведены ф-лы и цифровые значения для очень разб. р-ров NH_3 и CO_2, относящиеся к конденсатам, не содержащим других в-в, влияющих на pH р-ра. Значения вычислены для конц-ий 0,01—10 *мг* CO_2 на 1 *кг* р-ра, pH 5,5÷10, т-ры 25° и давл. 1 *ата*. По таблицам определяются кол-ва NH_3, необходимые для добавления к данному р-ру CO_2, чтобы получить желаемое значение pH. Сравнивая отношения NH_4^+ : NH_3 в р-ре при pH 9(1,6) и pH 9,5 (0,52), автор делает вывод, что для повышения значения pH>9 расходуется непропорционально много NH_3 и рекомендует подщелачивать р-р до pH 9. В. Ш.

58629. О составе осадков, отлагающихся в дистиллере при производстве кальцинированной соды. Рышкина Т. А., Радушев В. И., Науч. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **26**, 276—281

Произведены хим. анализ и рентгенографич. исследование состава осадков дистиллера (Д) Донецкого содового завода. Найдено (**в %**): $CaSO_4$ (**I**)(в форме ангидрита) 90,06—96,53; $CaCO_3$ (**II**) (в форме кальцита) 1,36—5,38; $CaCl_2$ (**III**) 0,64—2,59; CaO 0,05; $MgCO_3$ 0,73; SiO_2 0,16—4,00; R_2O_3 0,04—1,44. Кол-во **I** и **II** несколько убывает в верху Д, а кол-во **III** максимально в 9-й бочке (снизу) Д. Н. А.

58630 П. Каустификация кальцинированной соды. Оно (Causticization of soda ash. Ohno Takeo) [Asahi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 265, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14138 (англ.)]

Р-р Na_2CO_3, содержащий 160 *г/л* Na_2O, обрабатывается суспензией, содержащей 200 *г/л* $Ca(OH)_2$. Прозрачный р-р NaOH декантируется, осадок фильтруется и фильтрат добавляется к р-ру NaOH (после декантации). Шлам разбавляется H_2O ($^1/_2$ от его объема) и к нему добавляется р-р Na_2CO_3 в кол-вах, эквивалентных (или с небольшим избытком) кол-ву $Ca(OH)_2$ в шламе. Далее р-р фильтруется и фильтрат используется для получения $Ca(OH)_2$ из CaO, а остаток от 2-й фильтрации, содержащий 0,035% NaOH, выбрасывают. П. П.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

58631. Техника в производстве поваренной соли. Баджер, Стандифорд (Engineering in salt manufacture. Badger W. L., Standiford F. C.), Chem. Engng., 1955, **62**, № 3, 173—177 (англ.)

Обзор улучшений в технике и технологии произ-ва NaCl в США за период с 1920 г. до 1955 г. Современные предприятия применяют пар повышенного давления (до 42 *ати*) для турбогенераторов, мятый пар из которых используется в выпарных аппаратах для упаривания рассола. Выпарные аппараты применяют многокорпусные (4—5 корпусов) из нержавеющей стали или монель-металла с выносными нагревателями и принудительной циркуляцией. Скорость циркуляции рассола такова, что практически не образуется корки NaCl на греющих поверхностях. Для предупреждения выделения накипи в виде $CaSO_4$ в рассол перед упаркой вводится кристаллический $CaSO_4$, на поверхности которого выделяется $CaSO_4$ из рассола. Особое внимание уделяется составу рассола и максимально допустимой конц-ии $CaCl_2$ и $MgCl_2$. Для образования чистых кристаллов NaCl (99,5%) при промывке в кристаллизаторах (изготовляемых из стали) применяют чистый рассол; вода удаляется на фильтрах непрерывного действия с последующей сушкой продукта в сушилках с получением крупно-кристаллического NaCl. В. М.

58632. Очистка цианата натрия с помощью жидкого аммиака. Абэ, Окабэ (シアン酸ナトリウムの液體アンモニアによる精製について．阿部末吉・岡部泰二郎)，工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 4, 242—247 (япон.)

Определена растворимость NaCNO при 0—45° в жидком NH_3, а также в р-рах NH_4NO_3 или NH_4Cl в NH_3 при различных конц-иях. На основе этих данных предложен следующий метод очистки: сырой NaCNO (35—40%-ный) экстрагируется р-ром 20 *г* NH_4NO_3 в 100 *г* NH_3 при 0° (по возможности скорее) и промывается CH_3OH, а затем NH_3, причем получается 99—100%-ный NaCNO с выходом 77—81%, имеющий d_4^{20}= 1,893. Определена скорость превращения NaCNO в мочевину в р-рах NH_4NO_3 или NH_4Cl в NH_3 при 0—30°; установлено, что эта р-ция 2-го порядка; ско-

рость ее пропорциональна произведению конц-ий $NaCNO$ и соли NH_4.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 13811. Katsuya Inouye

58633. Получение хлористого калия из карналлита. Графический расчет гидролиза карналлита с помощью диаграммы для пятикомпонентной системы морских солей. II. Опытное подтверждение обоснованности графического расчета. III. Обсуждение обоснованности графического метода с помощью опытных данных Т. Нисимура. IV. Графический расчет гидролиза при различных температурах и предел ный состав карналлита для применения метода гидролиза. Ока, Кадота (カーナライトから塩化カリウムの製造について. 第 1 報. 海洋塩 5 成分系平衡圖を用いる加水分解法の圖計算. 第 2 報. 海洋塩 5 成分系平衡圖による作圖計算法の實驗的檢討. 第 3 報 西村の實驗資料による圖計算法の吟味. 第 4 報. 圖計算法による温度の影響と加水分解法適用の限度の檢討・岡俊平, 門田稔.), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 5, 337—339; № 6, 393—394; № 7, 471—473; № 8, 564—566 (япон.)

I. На основании опубликованных данных построены изотермич. фазовые диаграммы для 3-компонентной системы $KCl—MgCl_2—H_2O$ и 5-компонентной системы $NaCl—KCl—MgCl_2 — MgSO_4—Na_2SO_4$ и вычислено кол-во воды (равное 86,3%), которое нужно добавить к карналлиту (I) для его гидролиза. Обсуждаются также колич. добавки воды к сырому I, полученному из морской воды.

II. 4 образца I были обработаны при 15° в течение 30—60 мин. водой в кол-вах, почти равных вычисленным по диаграммам. Аналитич. определения содержания $NaCl$, KCl, $MgCl_2$ и $MgSO_4$ в маточном р-ре показали хорошее соответствие с теоретически вычисленными кол-вами на основании правила фаз. I гидролизуется в течение 30 мин. при 15°.

III. Опыты Нисимура по определению растворимости компонентов I проверены по графич. методу авторов. Таким образом были определены по фазовым диаграммам содержания $NaCl$, KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ и H_2O в маточном р-ре после гидролиза I. Была еще раз подтверждена обоснованность метода.

IV. Графич. метод был применен для вычисления при некоторых т-рах (от 0 до 55°) кол-в воды, которое нужно добавить к I для получения KCl гидролизом, и для вычисления кол-в KCl, $NaCl$, $MgCl_2$ и $MgSO_4$, содержащихся в маточном р-ре. Кол-ва добавленной воды и выходы К приведены в таблицах. Найдено, что пределами для получения KCl из I с помощью гидролиза является соотношение $KCl : MgSO_4$ в I ~0,8 при 25°. Г. Р.

58634. Переработка смешанных калийных солей. Крулль (Die Verarbeitung von Mischrohsalz. Krull O.), Bergbautechnik, 1956, **6**, № 1, 39—42 (нем.)

Обсуждаются различные варианты переработки смешанных калийных солей, опробованные на опытной установке. Л. Х.

58635. Использование ярозита. IV. Улетучивание и улавливание калия при прокаливании ярозита. Судзуки, Кодама (鉄明礬石利用の研究. 第 4 報. 鉄明礬石の燒成とカリの揮發採取. 鈴木算, 兒玉堅次郎). 工業化學雜誌. Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 6, 404—406 (япон.)

Ярозит, содержащий (в %): K_2O 7,84, Fe_2O_3 46,6, SO_3 30,5, подогревали 1 час при 900°, а затем нагревали с древесным углем (16%) или с $CaCl_2$ ($K_2O : CaCl_2 = 0,8 : 1,1$) 1—3 часа при 1200—1350° с отсосом газов со скоростью 4,5—7,5 *л/мин* через опытный электрофильтр, работавший под напряжением 6000 *в*. При добавлении древесного угля получены неудовлетворительные результаты, а при добавлении $CaCl_2$ (~1 моль на 1 моль K_2O) большая часть K_2O улетучилась при 1200—1250°. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 10313.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11739. Katsuya Inouye

58636. Исследование проб сульфата аммония. Сасано (硫安工場に於けるサンプリング實驗に就いて. 笹野實福), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1954, **6**, № 3, 100—101 (япон.)

Описаны статистич. исследования отклонений качества продажного сульфата аммония.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14134. T. Amemiya

58637. Влияние давления, температуры, времени реакции и влажности на синтез сульфамата аммония. Ито (スルファミン酸アンモニウムの加壓合成における壓, 温度, 時間および水分の影響. 伊藤幸夫), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr, Chem. Sec., 1954, **57**, № 11, 800—801 (япон.)

Описаны дополнительные опыты по изучению условий р-ции синтеза $NH_4SO_3NH_2$. В присутствии воды выход значительно снижается.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 15, 10110. Katsuya Inouye

58638. Влияние карбоната магния в известняке на разложение аммиачной селитры в известково-аммиачной селитре. Ковальский (Wpływ zawartości $MgCO_3$ w kamieniu wapiennym na rozkład saletry amonowej w saletrzaku. Kowalski W.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 287—290 (польск.; рез. русс., англ.)

Проверялось предположение Акста, объясняющее разложение NH_4NO_3 в известково-аммиачной селитре (I) присутствием MgO в высушенном известняке. Изучена кинетика термич. распада $MgCO_3$ в области т-р 145—420° и исследовано термич. разложение различных известняков и доломитов. Установлено, что присутствие свободного $MgCO_3$ в известняке ускоряет разложение $CaCO_3$, что в свою очередь обусловливает распад NH_4NO_3 в I. Mg в доломите в виде $CaMg(CO_3)_2$ на разложение NH_4NO_3 влияния не оказывает. Скорость распада $MgCO_3$ изучалась гравиметрич. методом; для непрерывного наблюдения за динамикой этого процесса были применены электромагнитные весы. Библ. 19 назв. С. Я.

58639. О процессе обжига доломита. Берг Л. Г., Ганелина С. Г., Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим. наук, 1955, № 2, 83—89

Обжиг Печищенского доломита (в чистом виде и с добавкой 1% $NaCl$) производился при 500—800° на воздухе и в среде CO_2. На воздухе в присутствии $NaCl$ распад доломита начинается при 500—550° и при 650° заканчивается полностью (до $MgO + CaCO_3$), при 700—800° происходит также диссоциация $CaCO_3$. При обжиге доломита с добавкой 1% $NaCl$ в среде углекислого газа при 800° MgO переходит в пассивную форму при полном отсутствии в продукте CaO. Это свойство рекомендуется использовать при получении металлургич. доломита, в связи с чем можно будет обжигать доломит при 750—800° вместо 1100—1200°. Без добавки $NaCl$ получение удовлетворительных результатов разложения доломита возможно с обжигом его на воздухе только при 650—700°, а в среде углекислого газа — при 700—800° (при отсутствии в полуобожженном продукте CaO). Л. Ш.

58640. Исследования по флотации флюорита и барита. Страджотти (Ricerche sulla flottazione di fluorite e barite. Stragiotti Lelio), Ind. mineraria, 1954, **5**, № 8, 451—460 (итал.)

Исследовано влияние следующих факторов: длительности подготовки и флотации, т-ры и разбавления пульпы, добавления реагентов, кол-ва коллектора, состава

и гранулометрии сырья, кол-ва депрессирующих в-в. Добавление к лаурилсульфонату других сульфированных спиртов жирного ряда либо не влияет на результат флотации, либо снижает выход. При разделении бинарной смеси барит-флюорит время флотации зависит от т-ры, а оптимальное (по флюориту) кол-во лаурилсульфоната — от состава смеси. Добавление лимонной к-ты снижает выход барита, особенно в богатых им смесях. С увеличением тонкости помола выходы продуктов падают (93% барита при помоле 42—100 меш, 75% при помоле выше 325 меш); их можно повысить: увеличивая разбавление пульпы, уменьшая кол-во коллектора, повышая содержание лимонной к-ты, добавляя диспергент (растворимое стекло, 800—1000 *г/т*). Опыты по разделению смесей барита и флюорита с сульфидами, окислами, карбонатами, силикатами и кварцем позволили разработать методику 3-ступенчатой селективной флотации: сначала отделяются сульфиды, затем барит, за ним флюорит; окислы, силикаты, карбонаты и кварц остаются в отходах. З. Б.

58641. Установка для получения цинкового купороса. Ракоч Г. М., Матвеева С. Ф., Бюл. Центр. ин-та информ цвет. металлургии, 1956, № 3, 23

Описана установка со шнековыми кристаллизаторами для получения Zn-купороса, которая является довольно компактной. Процесс в значительной степени механизирован, шнеки-кристаллизаторы работают безотказно, не забиваются и имеют большую производительность. И. З.

58642. О производстве борной кислоты, буры и борных удобрений. Берлин Л. Е., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 8, 785—801

Обзор. Добыча и состав борного сырья за границей. Произ-во H_3BO_3 сернокислотным способом из ашаритовых и ашаритово-гидроборацитовых руд Индерского месторождения. Произ-во буры из H_3BO_3. Методы получения H_3BO_3 и буры из гидроборацитовых и датолитовых руд. Произ-во и новые методы получения B-Mg-удобрений из отходов произ-ва H_3BO_3. Метод получения B-удобрений из датолитовой руды. Методы получения боросуперфосфата. Библ. 5 назв. Г. Р.

58643. Окись алюминия для синтетических драгоценных камней. Очистка аммониево-алюминиевых квасцов методом рекристаллизации. Ино (合成宝石用アルミナに關する研究 — 原料アンモニウム明バンの精製について. 井野司郎), 工業化學雜誌. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 181—183 (япон.)

Исследовано изменение содержания Fe, Ti, Na, K и т. д. в NH_4-квасцах, приготовленных из р-ра $(NH_4)_2SO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$, при повторной кристаллизации из водн. р-ра. Fe и Ti удаляются легко при pH 1; Ga и K удаляются несколько труднее по сравнению с Fe, Ti или Na. Для получения чистого продукта достаточно двух быстрых кристаллизаций при низком pH. Г. Р.

58644. О влиянии примесей на кристаллизацию карбида кремния. Филоненко Н. Е., Алферов В. А., Абразивы 1955, № 13, 3—20

Исследовано влияние примесей (П) Fe_2O_3 и CaO. Исходными материалами служили кварцевый песок и нефтяной кокс. Термич. обработка производилась при 1650—2200° с выдержкой 5—6 час. Полученные образцы подвергались микроскопич. и хим. анализам. Установлено: 1) П в шихте оказывают положительное или отрицательное влияние в основном не при высоких т-рах (>2000°) в конце процесса карбидообразования, а при т-ре <1800° в начале процесса; 2) П, не образующие соединений с кремнеземом (напр. Fe), не вредны и могут являться катализаторами; 3) П, взаимодействующие с SiO_2 при получении SiC (CaO), отрицательно влияют на образование SiC, наиболее вредны П Al_2O_3 и CaO; при их совместном присутствии с SiO_2 образуется эвтектика с т. пл. 1170°; 4) Al_2O_3 в кол-ве >3% препятствует карбидообразованию; образуется эвтектика с т. пл. 1595°; при т-ре > 1750° образуется Al_4C_3 и SiC третьей модификации (более ценный для электротехнич. целей, чем для абразивных); 5) присутствие свободной CaO в шихте снижает выход SiC (при 1,5% CaO в шихте снижается содержание SiC на 17% при 3% CaO — на 45%). С. Т.

58645. О содержании ртути в продажной соляной кислоте. Бильфельдт, Генсле (Über den Quecksilber-Gehalt von Salzsäuren des Handels. Bielfeldt Klaus, Gänssle Axel), Angew. Chemie, 1954, 66, № 17/18, 563 (нем.)

Приводятся данные по содержанию Hg в HCl (к-та) в γ на 100 *мл* HCl (к-та): х. ч. 30—230, ч. д. а. <2-90, технич. < 0,7-105. HCl (к-та), свободную от Hg, получают перегонкой или пропусканием HCl (газ) в H_2O. В первом случае в 100 *мл* погона содержание Hg доходит до 0,1—1,4 γ, во втором 0,8 γ. HCl (газ) из NH_4Cl и H_2SO_4, поглощенный H_2O дает HCl (к-та) уд. в. 1,186 с содержанием <0,02 γ Hg на 100 *мл*, результат не изменяется от добавки 2 *мг* Hg в виде $HgCl_2$ к 50 *г* NH_4Cl. Hg определяют в HCl (к-та) в присутствии Cu^{++} в виде HgS. Сульфидный осадок растворяют в слабой HCl (к-та), свободной от Hg, в присутствии $KClO_3$. После разбавления и добавки щавелевокислого аммония электролитически выделяют на медной спирали Hg вместе с Cu. Hg от катода отделяют в капилляре отгонкой и замеряют ее микрометрически. З. Л.

58646. Расход энергии на сжижение хлора. Бекстрём (Kyleffektbehovet vid kondensering av klor. Bäckström Matts), Kyltekn. tidskr., 1955, 14, № 5, 67—70 (швед.)

Исследовался расход энергии на сжижение Cl_2 при сжатии 1,5, 3,5 и 7,0 *ати*. Установлено, что расход энергии наименьший при сжатии в 3,5 *ати*, но разность расхода между сжатиями в 3,5 и 7,0 *ати* незначительна. Оптимальная т-ра в конечном холодильнике при сжатии в 3,5 *ати* —34,7°, при сжатии 7,0 *ати* —8°. Рекомендуется применение установки 3-ступенчатого сжатия до 7,0 *ати*. К. Г.

58647. Производство железного купороса на вакуум-кристаллизационных установках и другие способы переработки травильных растворов. Сериков Н. Ф., Сталь, 1954, № 7, 650—654

Описаны способы извлечения $FeSO_4$ из отработанных травильных р-ров (ОТР) кристаллизацией из открытых деревянных ванн с воздушным или водяным охлаждением (дана схема) и с помощью кристаллизации под вакуумом. Приведены описания и схемы вакуум-кристаллизационных установок (ВКУ) периодич. и непрерывного действия; вакуум до 7 *мм* рт. ст. (остаточное давление) создается многоступенчатыми паровыми эжекторами с конденсаторами после каждой ступени; для снижения расхода пара применяют ступенчатое испарение при различных т-рах, достигаемое при периодич. работе — отключением части ступеней, а при непрерывной — пропусканием р-ра последовательно через несколько кристаллизаторов с различным давлением в них. При совместной работе травильных ванн и ВКУ строго соблюдают следующие параметры: конц-ия H_2SO_4 (в%) в ОТР 10, в маточном р-ре 23,8; конц-ия $FeSO_4$ соответственно 18 и 6,9; т-ра ОТР перед кристаллизацией 63°, после нее 10°. Расход пара на 1 *т* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ для ВКУ периодич. действия 0,825 *т*, для ВКУ непрерывного действия 0,5 *т*. Даны чертежи кристаллизатора, эжектора и конденсатора установки непрерывного действия, указаны конструктивные улучшения, проведенные при эксплуатации установки Магнитогорского комбината, и мероприятия, необходимые для улучшения процесса произ-ва. Г. Р.

58648 К. **Производство глинозема (Учебник для техникумов). Перераб. изд. Мазель В. А. М.,** Металлургиздат, 1955, 431 стр., илл., 10 р. 65 к.

58649 П. **Процесс и аппарат для концентрирования жидкостей** (Procédé et appareil pour la concentration de liquides) [Laporte Chemicals Ltd]. Франц. пат. 1086400, 11.02.55 [Génie chim., 1955, **73,** № 6, 176 (франц.)]

Пропускают р-р H_2O_2, подлежащий концентрированию, вместе с перегретым паром через колонку снизу вверх. Смесь, выходящая из нее, проходя через сепаратор, разделяется на две фазы: водяной пар, содержащий р-р, и р-р с повышенной конц-ией H_2O_2. Одна часть последнего направляется в нижний конец колонки, а другая— выводится из цикла наружу. Пар из 1-й колонки, содержащий р-р H_2O_2, направляется в нижнюю часть 2-й колонки, по которой он поднимается вместе с р-ром с меньшей конц-ией. Смесь, выходящая из 2-й колонки, проходя через 2-й сепаратор, разделяется на пар и р-р повышенной конц-ии. Часть этого р-ра направляется в нижнюю часть второй колонки, другая — вниз 1-й колонки, где смешивается с исходным р-ром, поступающим в нее. Длина каждой колонки должна быть $\geqslant$10 ее диаметров. Ю. М.

58650 П. **Метод приготовления чистого нитрата калия. Боэри** (Method of preparing substantialy pure potassium nitrate. Boeri Guido) [Brevetti Di Procedimenti Chimici S. r. I.]. Пат. США 2710789, 14.06.55

К суспендированному сырому материалу, содержащему кислый тартрат К в водн. среде, добавляют $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ или $CaCl_2$ до образования и осаждения тартрата Ca. В результате р-ции в р-ре образуется тартрат К. Затем добавляют $Ca(NO_3)_2$, чтобы еще осадить тартрат Ca и получить р-р KNO_3, и затем выделяют из этого р-ра чистый KNO_3 (свободный от солей Na и Cl). В. Д.

58651 П. **Способ получения окиси магния и двуокиси серы восстановлением сульфата магния. Шель, Зикемейер** (Verfahren zur Herstellung von Magnesiumoxyd und Schwefeldioxyd durch Reduktion von Magnesiumsulfat. Scheel Kurt, Siekemeier Günter) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 911258, 13.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 1, 190 (нем.)]

$MgSO_4$ восстанавливают углеродом во вращающихся печах, причем прокаливаемую смесь пропускают через печь прямотоком с горячими газами. А. М.

58652 П. **Способ очистки сырого тяжелого шпата. Фогель** (Verfahren zur Reinigung von Rohschwerspäten. Vogel Friedrich). Пат. ГДР 10091, 27.07.55

Для удаления примеси CaF_2 измельченный сырой тяжелый шпат обрабатывают при кипячении конц. р-ром $AlCl_3$. Смесь фильтруют и затем удаляют кварц последующей обработкой шпата товарной HF-к-той (70—75% HF). Если в очищаемом продукте присутствуют в значительных кол-вах кварц и CaF_2, то путем добавки того или другого их соотношение доводится до 1 : 1; обработкой HF обе примеси переводятся в р-р (в виде $CaSiF_6$). Полученные таким образом р-ры перерабатываются на фториды и кремнефториды. Р. Ф.

58653 П. **Способ получения элементарного бора. Мюллер, Хаг** (Verfahren zur Herstellung von elementarem Bor. Müller Friedrich, Haag Heinz) [Hermann C. Starck A.-G.]. Пат. ФРГ, 936745, 22.12.55

Элементарный В 95—96%-ной чистоты получают восстановлением чистого KBF_4 металлич. Na при давл. $<$0,1 *мм* рт. ст. Na применяют в 5—10%-ном избытке против теоретич. необходимого кол-ва. В реакционный аппарат помещают лодочку со смесью Na с KBF_4 (часть Na или даже весь Na может находиться в отдельной лодочке) и после откачивания поднимают т-ру реагентов до 400—600°. Экзотермич. р-ция проходит практически количественно — выход В 96—99%. После охлаждения в вакууме и отделения от KF и NaF сырой В подвергают длительной обработке на холоду разб. HCl (к-той), затем конц. HCl (к-той) и, наконец, конц. HF (к-той) при 80°. Полученный продукт выдерживают в вакууме (0,1 *мм* рт. ст.) при 1000° 10 мин. и еще раз обрабатывают HF (к-той). Л. Х.

58654 П. **Способ получения термически нестойких гидридов. Клазен** (Verfahren zur Herstellung von thermisch instabilen Hydriden. Clasen Hermann [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ, 934764, 03.11.55

Гидриды Si, B, P, Al, Ge получают при взаимодействии соответствующих материалов с атомарным водородом (или углеводородами), получаемым в электрич. дуге под давлением. Продукты р-ции предохраняют от распада быстрым охлаждением. Для получения достаточной конц-ии Н-атомов или ионов плотность энергии дуги должна быть $\geqslant$0,1 *квт/см*^{3}, предпочтительно 10 *квт/см*^{3}. Стационарный дуговой разряд получают при применении горячих электродов из тугоплавкого материала (напр. W), на которые наносят гидрид-образователь, или же электродов из самого гидрид-образователя. При использовании Н-содержащего газа для поддержания во взвешенном состоянии гранулированного материала (скорость ~1000 *м/сек*) могут применяться охлаждаемые электроды, при этом для получения дуги длиной 1 *м* требуется напряжение порядка 7000 *в* при силе постоянного тока ~1000 *а*. Проведение р-ции в кипящем слое позволяет поддерживать т-ру материала в пределах 150° без дополнительного охлаждения. Отвод тепла возможен за счет контакта горячих газов с гранулированным гидридобразующим материалом или жидкостью типа бензина. Выделение гидридов из смеси реакционных газов осуществляется путем растворения в подходящих органич. р-рителях. Избыточный H_2 возвращают в печь. Печь для получения SiH_4 (конич. формы охлаждаемая водой) имеет две насадки для ввода газа, через которые также вводят электроды; в перпендикулярной к ним плоскости находятся две насадки для подачи Si или лучше ферросилиция. В цилиндрич. продолжении печи находится круговая фурма, через которую вдувается бензин. Цилиндрич. часть печи может переходить в конич., заполненную гранулированным Si-материалом, который с помощью светильного газа поддерживается во взвешенном состоянии. Длины этих частей рассчитаны так, что в дугу попадает лишь столько Si, сколько может там испариться. Отходящие газы содержат ~1% SiH_4. При получении боранов газ в смеси с измельченным В вводится в печь тангенциально. Одним электродом служит охлаждаемая цилиндрич. часть печи; другой электрод расположен по оси печи. Л. Х.

78655 П. **Способ разделения редких земель ионным обменом (метод «локализации»). Тромб, Лорье** (Procédé de séparation des terres rares par échange d'ions. (procéde «par localisation»). Trombe Félix, Loriers Jean) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1080597, 10.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74,** № 5, 980 (франц.)]

Элементы редких земель адсорбируют на ионообменнике и разделяют в процессе элюирования при пропускании лимонно-аммиачного р-ра с определенным pH через серию колонок, содержащих ионообменник. В каждой колонке сосредоточивается один или несколько элементов, которые затем извлекаются при помощи лимонно-аммиачного р-ра, pH которого выше величины pH р-ра, применяемого для адсорбции; pH применяемых р-ров выбирается в зависимости от природы ионообменника. Ю. М.

58656 П. Способ получения аморфного кремния. Штолленверк, Поссекель (Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium. Stollenwerk Wilhelm, Possekel Hermann). Пат. ФРГ 754539, 7.03.55

Аморфный Si получают обработкой SiF_4 щел. или щел.-зем. металлами или металлами 3-й группы (300—450°) при минимально необходимом для начала р-ции нагревании и предотвращении в дальнейшем существенного повышения т-ры. По окончании р-ции продукт сразу же удаляется из среды р-ции, охлаждается и обрабатывается к-той. Выделяющиеся при этом газы могут использоваться для отделения Si с помощью флотации. Пример: 188 *г* Na_2SiF_6 смешивали с 90 *г* тонкоизмельченного Na и вносили в печь, нагретую до 350°, после чего т-ру внешнего нагревания понижали до 200°. Продукт р-ции обрабатывали р-ром HCl (к-та), чтобы предупредить образование NaOH и одновременно разложить NaF с образованием HF (к-та). Из кислого р-ра аморфный Si фильтровали и промывали водой. Выход сухого Si ~26,5 *г* или 95% от теории. Для процесса может быть использована печь, описанная в пат. 699448. Н. А.

58657 П. Четыреххлористый кремний. Нисикава (Silicon tetrachloride. Nishikawa Kunio) [Shimazu Manufg. Co.]. Япон. пат. 1477, 20.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 1292 (англ.)]

5,4 *кг* смеси Si = Cu (1 : 1), 9,6 *кг* Si, содержащего 0,77% Fe и 0,015% Al, обрабатывают H_2 при 250°. При пропускании через обработанную смесь в течение 7,25 часа смеси 4,7 *кг* Cl_2 и 0,3 *кг* HCl-газа получают 3,6 *кг* $SiCl_4$. Вместо HCl-газа можно применять H_2 или $HSiCl_3$. В. К.

58658 П. Способ получения эфиров ортокремневой кислоты и (или) поликремневых кислот. Фано (Verfahren zur Herstellung von Orthokieselsäure- und bzw. oder Polykieselsäureestern. Fano Ettore Da) [John B. Pierce Foundation]. Пат. ФРГ 935966, 1.12.55

$SiCl_4$ разлагают спиртом и (или) фенолом в жидкой фазе в присутствии 0,2—3% (от веса реагентов) активированного угля и (или) одного или нескольких компонентов: силикагеля, активированного глинозема, фуллеровой земли. Адсорбенты лучше добавлять до начала р-ции. В. Ш.

58659 П. Способ получения хлорокиси фосфора. Дюпон (Sätt att framställa fosforoxiklorid. Dupont P.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Швед. пат. 148308, 4.01.55

Способ получения хлорокиси фосфора отличается тем, что уголь пропитывают P_2O_5 или его продуктами гидратации и хлорируют адсорбированные углем соединения P. К. Г.

58660 П. Способ получения чистой пятиокиси ванадия из технического продукта, в частности содержащего Na_2O. Штраусс, Хартман, Даксельт (Verfahren zur Gewinnung von reinem Vanadinpentoxyd aus technischem, ins besondere Na_2O-haltigem Vanadinpentoxyd. Strauss Hasso, Hartmann Siegfried, Dachselt Ernst). Пат. ГДР, 9469, 28.03.55

100 вес. ч. технич. V_2O_5 растворяют при перемешивании и нагревании до 100° в 800—900 вес. ч. смеси равных объемов конц. H_2SO_4 и воды. Р-р разбавляют вдвое водой и нерастворимый остаток отфильтровывают. Зеленоватое окрашивание, возникающее в результате образования незначительных кол-в $VOSO_4$, устраняют добавлением к горячему р-ру окислителя $KMnO_4$, избыток которого затем разрушают щавелевой к-той. К полученному р-ру (при 40—50° и перемешивании) прибавляют конц. NH_4OH до pH 2,5, после чего р-р с осадком выдерживают 1 час при 95—100° и при интенсивном перемешивании. Осадок выделяют на нутчфильтре, сушат и прокаливают при 400°. Готовый продукт содержит 99,8% V_2O_5, выход ~99,2%. Побочный продукт — $(NH_4)_2SO_4$ удобен для дальнейшей переработки. Л. Х.

58661 П. Очистка окиси вольфрама, полученной из вольфрамовой руды, содержащей много мышьяка и фосфора. Накао (Refining of tungsten oxide from tungsten ore containing much arsenic and phosphorus. Nakao Tomosaburo) [Sumitomo Electro-Industries Co.]. Япон пат. 2408, 4.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2690 (англ.)]

200 *кг* сырого $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ (содержащего: 68,2% WO_3, 0,07% As, 0,08% P) смешивают с 600 *л* воды и нейтрализуют 250 *л* отработанного щелока (содержащего 115 *г/л* HCl и 280 *г/л* NH_4Cl), полученного при разложении вольфрамата аммония $[5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O]$. Р-р обрабатывается 50 *л* NH_4OH ($d = 0,94$) и 20 *л* р-ра $MgCl_2$ ($d = 1,08$); осадки $Mg_2As_2O_7$ и $Mg_2P_2O_7$ отделяются фильтрацией, далее фильтрат очищается обычным методом. Выход WO_3 92,5%, чистота 99,7%. В. М.

58662 П. Получение тетрафторида урана. Лиа, Муни (Preparation of uranium tetrafluoride. Leah Amy S., Mooney Ronald B.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 511412, 29.03.55

UF_4 получают при нагревании NH_4UF_5 (I) в токе инертного газа. Термич. диссоциация I протекает при 400—600° с выделением NH_4F. I получают действием HF (к-та) или водорастворимого фторида на водн. р-р уранового соединения в присутствии аммонийной соли. Образующийся осадок отделяют от р-ра. Гидратированную соль ($NH_4 \cdot UF_5 \cdot {}^1/_2$ H_2O) предварительно нагревают для удаления воды. Л. Х.

58663 П. Способ получения гидроокиси трехвалентного кобальта. Уоллис, Пинкотт (Verfahren zur Gewinnung von Kobalt (III) — hydroxyd. Wallis Albert Edward, Pincott John) [The Mond Nickel Co. Ltd]. Пат. ФРГ 936393, 15.12.55, доп. к пат. 935008, РЖХим, 1956, 68981.

Практически чистую $Co(OH)_3$ получают осаждением ее из Co-Ni-содержащих р-ров с помощью $Ni(OH)_3$ при т-рах <12° (лучше при 5°). $Co(OH)_3$ еще большей чистоты может быть получена, если для ее осаждения использовать $Ni(OH)_3$, полученную осаждением из р-ра Ni-соли при т-ре от 0 до 8° (лучше при 5°). Л. Х.

См. также: Элементарные в-ва 59387. Соли 57769

УДОБРЕНИЯ

58664. Удобрения второй группы. Стейн (Fertilisers of group. 2. Steyn M. S.), Farm. S. Africa, 1955, **30**, № 354, 413—416 (англ.)

Приведены данные о применяемых в Южно-Африканском Союзе местных удобрениях, материалах для известкования, промышленных органич. отходах, микроудобрениях, удобрениях для водн. культур и конц. удобрениях для горшечных и садовых культур. См. также РЖХим, 1955, 52413. Е. Б.

58665. Современное состояние изучения фосфорных удобрений. Соколов А. В., Удобрение и урожай, 1956, № 2, 25—28

Обзор фосфорных удобрений, вырабатываемых и испытываемых в СССР, и результатов опытов по их применению на различных почвах в разных районах. Е. Б.

58666. Разработка технологии гранулированного суперфосфата. Гофман И. Л., Зуссер Е. Е., Цырлин Д. Л., Шерешевский А. И.

В сб.: Гранулированный суперфосфат, М., Госхимиздат, 1955, 7—60

Опыты на модельной и полузаводской установках по гранулированию суперфосфата (С), приготовленного из апатитового концентрата и из фосфорита Кара-Тау, проводили в горизонтальном лопастном смесителе (ЛС) и в агломераторе барабанного типа (БА). В обоих аппаратах с увеличением влажности агломерация ускоряется, с удлинением времени перемешивания получается больше крупных гранул; смесь С с добавкой возврата (отсева мелких гранул) агломерируется лучше, чем один С. В БА получаются сферич. гранулы, в ЛС — менее однородные. Ввиду конструктивных трудностей изготовления ЛС большой производительности и большего расхода электроэнергии для заводских установок принят БА. Свежий горячий С агломерируется быстро, охлажд. — медленнее, но быстрее вызревшего. Влажный гранулят дозревает с обычной скоростью, но при хранении, даже опудренный отсевом, слеживается. Проведены также опыты по нейтр-ции С в процессе гранулирования тонкоизмельченным известняком. Описаны свойства гранулированного С: гигроскопичность, прочность гранул, насыпной вес, угол откоса. На основании указанных опытов гранулирование С в заводском масштабе осуществлено следующим образом: вызревший отсеянный С нейтрализуют известняком или мелом так, чтобы свободная кислотность в гранулированном С составляла ~2% P_2O_5, и агломерируют в непрерывном процессе в течение 8—10 мин. в БА с коэфф. заполнения 20—25% при увлажнении до 16% водой, распыляемой форсунками; влажный гранулят высушивают в прямоточном барабане топочными газами от сжигания угля. Сухие гранулы рассеивают, крупную фракцию (>4 *мм*) измельчают и возвращают на рассев, мелкую (~20%) возвращают на гранулирование, средняя фракция (—4, + 1 *мм*) является готовым продуктом (выход ~80%). Топочные газы очищают от пыли в циклоне и от фтористых газов в башне, орошаемой водой. Е. Б.

58667. **Влияние гранулометрического состава апатитового концентрата на процесс производства суперфосфата. Гриншпан Л. Б.** В сб.: Исследования по прикл. химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 192—206

Проведены лабор. опыты на искусств. смесях апатитового концентрата (АК), которые получались смешением различных классов АК, и заводские опыты на АК грубого помола, содержащего ~14% остатка на сите 0,15 *мм*. При одинаковых нормах H_2SO_4 хим. показатели производственного суперфосфата из АК грубого помола были те же, что из АК более тонкого помола (11% остатка на сите 0,15 *мм*). В результате исследований фосфатная пром-сть переведена на работу с АК, содержащим 14% остатка на сите 0,15 *мм*. Техноэкономич. расчеты показали, что при этом производительность обогатительных ф-к, вырабатывающих АК, значительно увеличивается без дополнительных капитальных затрат. Ю. М.

58668. **Желваковые фосфориты района Тричи: новая возможность их эксплуатации для применения в качестве фосфорного удобрения. Марьякуландай, Венкатачалам, Балакришнан** (Trichy phosphatic nodules: new possibility of exploitation as phosphatic fertilizer. Mariakulandai A., Venkatachalam S., Balakrishnan M. R.), Current Sci., 1955, **24**, № 9, 292—293 (англ.) См. РЖХим, 1956, 40134.

58669. **Производство жидких удобрений.**—(Manufacture of liquid fertilizers.—), Commerc. Fertilizer, 1955, **91**, № 3А, 103—104, 106—107 (англ.)

Жидкие удобрения (ЖУ) получают: 1) растворением NH_4-фосфатов, мочевины или NH_4NO_3 и KCl в воде при подогреве до 20°; 2) нейтр-цией H_3PO_4 аммиаком или его р-рами с NH_4NO_3 (при охлаждении) с последующим растворением остальных компонентов. Недостатки этих способов: 1-го — высокая стоимость NH_4-фосфатов; 2-го — высокая стоимость хранилищ NH_3 и H_3PO_4, а также нейтрализатора. Сообщаются данные об исходных материалах, составе и т-ре кристаллизации ЖУ; общие правила для получения смешанных ЖУ, установленные на основании опытов и практики; результаты работы опытной установки. См. РЖХим, 1956, 43791. Е. Б.

58670. **Применение активного ила в качестве удобрения. Барроу** (Use of activated sludge as a fertilizer. Barrow V. L.), World Crops, 1955, **7**, № 11, 435—437 (англ.)

Приведены результаты опытов по применению в качестве удобрения активного ила, полученного из сточных вод, и содержащего (в %): N7, P_2O_5 общей 6,1, P_2O_5 лимоннорастворимой 1,4, K_2O 0,82, H_2O 5,4, а также Mn, Mg, Cu, Cr и Zn. Г. Р.

58671. **Применение доменных шлаков в сельском хозяйстве. Уитакер** (Blast furnace slag in agriculture. Whittaker Colin W.), Pit and Quarry, 1955, **48**, № 3, 139—141, 144, 150, 156 (англ.)

Доменные шлаки (ДШ) содержат (в %): SiO_2 33—42, Al_2O_3 10—16, CaO 36—45, MgO 3—12, S 1—3, FeO 0,3—2, MnO 0,2—1,5, а также микроэлементы (в 10^{-4} %): B 80—200, Zn 2—24, Cu 3—17, Mo<1, Co<1—3. Приведены данные об обработке ДШ, о их действии в качестве удобрений и перспективах использования; дано сравнение ДШ с известняками. Е. Б.

58672 К. **Химические удобрения и химикалии, применяемые в промышленности. Кубо** (化學肥料と工業薬品.久保輝一郎.日本化學會編,(化學ライブラリ-7).大日本圖書.頁寫眞表, 350 圓, Дайнихон-тосё, 1955, 260 стр. 350, иен (япон.)

58673 П. **Способ и аппаратура для гранулирования химических продуктов, в частности удобрений. Шауб** (Verfahren und Vorrichtung zur Granulierung chemischer Stoffe, insbesondere von Düngemitteln. Schaub Franz) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 932246, 29.08.55

Расплав хим. продуктов, напр. известковоаммиачной селитры, вытекает через отверстия резервуара в башню (Б) в виде капель, застывающих там при падении и охлаждении воздухом или другим газом; последние подаются противотоком со скоростью, значительно снижающей скорость падения капель. Верхняя часть Б имеет конич. расширение; резервуар для расплава с перфорированным днищем подвешен на рессорах и совершает вибрационное движение; охлаждающий воздух или газ поступает через кольцевые камеры в одном месте Б (внизу) или в двух местах (внизу и в средней части) и соответственно отводится в верхней или средней и верхней частях Б. Г. Р.

58674 П. **Способ получения фосфорных удобрений. Абреш, Коц, Эльсен, Шеффер, Вельте** (Verfahren zum Herstellung von Phosphatdüngemitteln. Abresch Karl, Kootz Theo, Oelsen Willi, Scheffer Fritz, Welte Erwin) [August Thyssen-Hütte A.-G.]. Пат. ФРГ 929730, 4.07.55

Расплавленный томасшлак быстро охлаждают без применения воды, распыляя его потоком сжатого воздуха. Получают полностью или частично стекловидные гранулы размером 0,1—1 *мм*, которые используют в качестве удобрения без измельчения, за исключением более крупных гранул, подвергаемых дроблению. Опыты показали, что усвояемость P_2O_5 растениями в этом случае значительно повышается. Е. Б.

58675 П. Способ получения лимоннорастворимого фосфорного удобрения. Цванциг (Verfahren zur Herstellung eines zitronensäurelöslichen Phosphatdüngemittels. Zwanzig Franz). Пат. ГДР 9349, 21.03.55

Способ получения лимоннорастворимого удобрения разложением природного фосфата, в частности кольского апатита, напр. 10%-ной HCl, отличается тем, что полученный при разложении р-р не фильтруя нейтрализуют известковым молоком или другим в-вом до pH 5,2. Образовавшийся осадок $CaHPO_4$ и гидроксилапатита, не содержащий водорастворимой P_2O_5, отделяют и отмывают на фильтрпрессе или вращающемся фильтре от р-ра $CaCl_2$, а затем сушат при т-ре до 150°, не опасаясь ретроградации. Выход по P_2O_5 составляет 92—95%. Продукт содержит 95—98% лимоннорастворимого фосфата. Е. Б.

58676 П. Способ производства цитратнорастворимых фосфорных удобрений из фосфатов алюминия (Procédé pour la fabrication d'engrais phosphatés à partir de phosphates d'alumine solubles dans le citrate d'ammonium) [Kali-Chemie A.-G.]. Франц. Пат. 1046065, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11280 (нем.)]

Фосфорное удобрение, растворимое в NH_4-цитрате получают путем нагрева Al-фосфата (натурального или искусственного) с соединением Mg, напр., с кизеритом, при т-ре 700—1000° в течение ~20 мин., после чего продукт быстро охлаждается. На 1 моль P_2O_5 в Al-фосфате берут максимально 3 моля, предпочтительно 1—2 моля MgO. Я. Л.

58677 П. Способ производства удобрений (Process for manufacturing fertilizers) [Potasse et Engrais Chimiques]. Англ. пат. 716566, 6.10.54

Цитратнорастворимое фосфорное удобрение получают разложением природного фосфата (содержащего или не содержащего соединения Mg) минер. к-той, предпочтительно HNO_3, и нейтрализуют полученную пульпу NH_3 до pH~10. К пульпе добавляют, предпочтительно перед нейтр-цией, растворимое соединение Mg (окись, карбонат, силикат, фосфат или природный минерал) в таком кол-ве, чтобы содержание Mg в удобрении составляло 0,1—2 вес. %, а также эквивалентное кол-во SO_4^{2-} в виде H_2SO_4 или сульфатов щел. или щел.-зем. металлов. Пример: фосфат разлагают 54%-ной NHO_3, добавляют $MgSO_4$, пропускают NH_3, охлаждают пульпу, пропускают CO_2 и сушат полученную массу; перед сушкой можно добавить соль K. Е. Б.

58678 П. Смешанные удобрения и способы их производства. Дрессер (Fertilizer compositions and methods of producing the same. Dresser Harry A.) [Zonolite Co.]. Канад. пат. 515602, 9.08.55

Рассыпчатые удобрения получают добавлением к гигроскопичным смешанным удобрениям до 1,5% (0,1—0,8%) расслоенного вермикулита (В) размером до 3 *мм*. Добавление можно проводить в 2 приема: сначала добавляют 0,1—0,4% В, а затем перед упаковкой еще 0,1—0,4%. Е. Б.

58679 П. Нейтральное химическое удобрение. Такидзаки (Neutral chemical fertilizer. Takizaki Kiyoo) [Nitto Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 171, 13.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13148 (англ.)]

$CaCN_2$ (30 *кг*) и KCl (7 *кг*) обрабатывают в течение 1 часа при 110—130° 50 *кг* H_2SO_4 уд. в. 1,615 и 55 *кг* суперфосфата, содержащего (в %): P_2O_5 общей 19, 42, цитратнорастворимой 18,92 и водорастворимой 18,42. Смесь оставляют стоять 24 часа при 100—110°. При этом получают 129,7 *кг* продукта, содержащего (в %) H_2O 5, общего N 5,4 (аммиачного N 2,97, N в форме дициандиамида 0,06), P_2O_5 общей 8,23 (цитратнорастворимой 8,02 и водорастворимой 3,29) и K_2O водорастворимой 3,12. pH продукта 7,1. Н. Ш.

58680 П. Удобрение и способ его получения. Стенфельдт (Förfarande för framställning av ett gödselmedel, jämte salunda framställt gödselmedel. Steenfeldt C. J. H.). Швед. пат. 151426, 13.09.55

Способ получения удобрения, содержащего птичий помет и гумусовые в-ва, напр. сфагнум, отличающийся тем, что свежий птичий помет смешивают с 30 вес. % гумусового в-ва, затем полученную смесь сушат до влажности, не превышающей 22%.

См также: 58642, 58682

ПЕСТИЦИДЫ

58681. Неотложные задачи производства химических средств защиты растений. Рохлин М. И., Хим. пром-сть, 1955, № 8, 449—453

58682. Химия в борьбе за урожай. Вольфкович С. И., Мельников Н. Н., Природа, 1956, № 2, 23—37

58683. Проблема защиты пищевых продуктов от вредных насекомых при хранении. Миклмор (Food storage problems in Uganda in relation to insect pests. Michelmore A. P. G.), E. Afric. Agric. J., 1955, **21**, № 2, 65—68 (англ.)

Рассмотрены принципы хранения с.-х. продуктов в Уганде (Африка). Хим. метод борьбы с вредителями запасов является завершающей мерой предотвращения продуктов от порчи. Условием эффективного применения инсектицидов является предварительная сушка и пересортировка продуктов, улучшение санитарных условий и т. п. Е. Г.

58684. Инсектициды для обработки семян. Проктер (Insecticides for seed dressing. Procter G. C.), Fertil. and Feed Stuffs J., 1956, **44**, № 6, 266—267 (англ.)

Для обработки семян различных культур с целью их предохранения от грибков и насекомых испытаны ГХЦГ, альдрин (I) и дильдрин (II) в смеси с ртутноорганич. фунгицидами. Для предохранения сахарной и кормовой свеклы против проволочника наиболее эффективен препарат, содержащий 40% γ-ГХЦГ и 1% Hg при норме расхода 80 *г* на 100 *л* семян. Для обработки семян других культур против различных обитающих в почве насекомых γ-ГХЦГ также более эффективен, чем I и II. З. Н.

58685. Действие пестицидов на почву при повторных обработках. Чизом, Мак-Фи, Мак-Ичерн (Effects of repeated applications of pesticides to soil. Chisholm D., MacPhee A. W., MacEachern C. R.), Canad. J. Agric. Sci., 1955, **35**, № 5, 433—439 (англ.)

Описаны пятилетние опыты по внесению в почву следующих пестицидов (даны конц-ия в *мг/кг* почвы): арсенат свинца (I) 45, ДДТ 52,3, паратион (II) 15,7, S 628, фербам (содержит 70% Fe-диэтилдитиокарбамата) (III) 73,2, ГХЦГ (6% γ-изомера) 13 и хлордан (IV) 5. ДДТ, II, ГХЦГ и IV применялись в виде суспензий 50-, 15-, 50- и 40%-ных смачивающихся порошков соответственно. Применение I, ДДТ, S и III вызывает снижение урожая некоторых культур (бобов, моркови, картофеля, огурцов); I, ДДТ, ГХЦГ и IV относительно устойчивы в почве, что приводит к их накоплению; I, ДДТ, II и IV не оказывают существенного влияния на pH почвы; S и III снижают содержание NO_3^--N; влияние III на содержание NO_3^--N и ГХЦГ на обмен Mn отражает действие этих соединений на почвенные организмы. Передвижение ДДТ или IV в растениях не обнаружено, передвижение ГХЦГ установлено органолептически и методом микрохим. анализа. Л. В.

8686. Биологические исследования инсектицидов. XXV. Зависимость между быстротой парализующего действия дуста ДДТ на взрослых комнатных мух и устройством тарелок в аппаратах для осаждения дустов. XXVI. Связь между чувствительностью взрослых комнатных мух к парализующему действию ДДТ и видам приманки. XXVII. Зависимость между количеством взятого для опыливания ДДТ и парализующим действием на взрослых комнатных мух. XXVIII. Сравнительная токсичность альдрина, дильдрина и *n, n'*-**ДДТ для куколок обыкновенного комара. XXIX. О влиянии некоторых синергистов на порошки пиретринов и аллетрина. XXX. Сравнение парализующего действия пиретинов,** *α-d,l*-**транс-аллетрина и технического аллетрина на имаго комнатных мух. XXXI. О стандартном веществе для биологических исследований соединений типа пиретринов. Нагасава. XXXII. О быстром парализующем действии керосинового раствора** *α-d,l*-**транс-аллетрина на взрослых мух** *Musca domestica vicina* Macq. **XXXIII. О времени оживания мух** *M. vicina* **от паралича, вызываемого пиретринами. Нагасава, Хасидзумэ**(殺虫劑の生物試験に關する研究. 第 25 報. ДДТ 粉劑の被毒によつてイエバエの成虫が落下仰轉する遲速と撒粉降下裝置の底板の種類との關係について.第 26報.イエバエの成虫期にお る餌の種類とДДТ 粉劑の致落下仰轉効力にたいする感受性との關係について.第27報.ДДТ粉劑のイエバエの成虫を落下仰轉せしめる効力と處理藥量との關係について.第 28 報. アカイエカの蛹に對するAldrin, Dieldrinおよびp,p'- ДДТ の毒力の比較. 第 29 報. PyrethrinsおよびAllethrins 粉劑における數種補藥の効果について. 第 30 報. Pyrethrtns I と II のイエバエの成虫を落下仰轉せしめる効力の比較. 第 31 報.ピレトリン類緣化合物の有効度の檢定にもちいられる1標準物質について.長澤純虫.第32 報. d-dl-transallethrin石油液のイエバエの成虫を落下仰轉せしめる. 効力について. 第33報. イエバエの成虫が, ピレトリンの仰轉痲痺より蘇生する時間について. 長澤純夫, 橋爪文次), 防虫化學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1953, **18**, № 1, 20—21, 21—25, 25—33; № 3, 105—108; № 4, 183—192; 1954, **19**, № 2, 74—76; 1955, **20**, № 1, 12—15; № 2, 47—51, 52—55 (япон.; рез. англ.)

Часть XXVIII. При средней летальной дозе альдрин в 7, а дильдрин в 343 раза токсичнее, чем *n,n'*-ДДТ для куколок комара *Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett.

Часть XXIX. На парализующее действие пиретринов и аллетрина (I) положительное влияние оказывает добавление пиперонил бутоксида, пиперонилциклонена, сульфоксида, МГК-264 и *н*-пропил-Изоме. Испытания проводились на имаго комнатных мух.

Часть XXX. Сравнительное парализующее действие на имаго мух *Musca domestica* L. *α-d,l*-транс-аллетрина (II), технич. I, пиретрина I, пиретрина II и экстракта пиретрума равно соответственно в условных единицах 1,00; 1,46; 1,47; 2,19; 1,82.

Часть XXXI. При хранении порошка II в течение года снижение его эффективности против *M. vicina* очень мало. Почти аналогичная стабильность его выявлена и полярографич. методом. Порошок II может быть поэтому использован в качестве стандартного в-ва для оценки эффективности порошкообразных препаратов типа пиретрина.

Часть XXXII. Изучено время, в течение которого проявляется паралитич. действие на мух *M. vicina* керосиновых р-ров II в конц-ии 100 *мг* на 100 *мл*. Обработка производилась в аппарате, дающем оседающий туман, в каждом опыте бралось по одной особи. Всего использовано по сто особей самцов и самок. У мух 4—7-дневного возраста, полученных из одной культуры, не отмечено заметного снижения или повышения чувствительности к паралитич. действию. Чувствительность самцов выше, чем самок. Нарастающий процент паралича нормально распределяется относительно логарифма времени. Поэтому при использовании для определения скорости паралича большого числа организмов можно проводить периодич. наблюдения по логарифмич. шкале, и, наоборот, при использовании для каждого опыта единственной особи, но в большом числе повторностей, данные должны быть сгруппированы на основе логарифмич. шкалы в целях упрощения и облегчения расчетов. Ю. Ф.

58687. Концентрированная эмульсия антраценового масла (КЭАМ)—препарат для борьбы с вредителями в зимующей стадии их развития. Покровский Е. А., Сб. работ Науч. ин-та по удобр. и инсектофунгицидам, 1955, № 156, 174—186

Для изготовления КЭАМ (состав в %: антраценового масла (АМ) 56-60, концентрата сульфитно-спиртовой барды в пересчете на сухое в-во 6, воды 34—38) брали фракцию каменноугольного масла, кипящую в пределах 210—360°, 75% масла перегоняется при 235—350°. Препарат КЭАМ стабилен при хранении в интервале т-р от —35 до 40°. Против яичек яблоновой медяницы *Psylla mali* Schmbd (ЯМ) высоко эффективны 10%-ная эмульсия КЭАМ, 4%-ный препарат КЭАМ с добавкой (0,2—0,4%) динитрофенола (I) и динитро-*о*-крезола (II). Добавки ДДТ и ГХЦГ не усиливают овицидного действия препаратов, но приводят к значительной гибели отрождающихся личинок ЯМ. Против запятовидной щитовки *Lepidosaphes ulmi* L. (ЗЩ) и ивовой щитовки *Chionaspis salicis* L. наиболее эффективны 6%-ные препараты КЭАМ. 2%-ный КЭАМ с добавкой 0,4% ДДТ вызывает полную гибель личинок ЗЩ; добавка 0,4% ГХЦГ, а также I и II эффекта не дает. Замена части АМ в эмульсии среднелегкой фракцией каменноугольной смолы снижает эффективность эмульсии. КЭАМ не оказывает фитоцидного действия на яблони. Дан обзор применения каменноугольных масел в качестве инсектицидов. Библ. 41 назв. И. М.

58688. Приготовление ДДТ, меченного C^{14} в боковой цепи. Пирс, Дженсен (Preparation of carbon-14 labeled DDT. Pearce George W., Jensen Jens A.), J. Agric. and Food Chem., 1953, **1**, № 12, 776—778; поправка № 20, 1224 (англ.)

$BaCO_3$ (1,2 *г*), обладающий активностью 20 *мкюри*, добавляют к 8,65 *г* неактивного $BaCO_3$ и к смеси прибавляют постепенно конц. H_2SO_4. Выделяющийся $C^{14}O_2$ поступает в колбу, охлаждаемую жидким азотом. К твердому $C^{14}O_2$ приливают 170 *мл* 0,38 *M* р-ра CH_3MgJ, затем 20%-ную H_2SO_4 (50 *мл*) и 30 *г* Ag_2SO_4 в воде. $CH_3C^{14}OOC_2H_5$ (I) отгоняют с паром, дистиллат гидролизуют 1 н. NaOH, воду удаляют под вакуумом (10—20 $мм^{-3}$). Выход $CH_3C^{14}OONa$ (II) 91%. II превращают в I добавлением 45 *мл* этилфосфата (т-ра 180—190°). Выход 5,4 *мл* I в 15 *мл* этилового эфира этиленгликоля (III) восстанавливают до $CH_3C^{14}H_2OH$ (IV) р-ром литийалюминий гидрида в III (40 *мл* 2 *M* р-ра). Перемешивают 6 час., добавляют 65 *мл* феноксиэтилового спирта и выдерживают 6—7 час. при 100—110°. Полученный IV отгоняют. Выход 89%, уд. в. 0,82. IV хлорируют в реакторе, охлаждаемом жидким N_2 (т-ра 41—90°). Выход хлораля (V) с примесью хлоральалкоголята и хлоральгидрата 7,93 *г*, уд. в. 1,62. К V и 20 *мл* хлорбензола добавляют 60 *мл* 99%-ной H_2SO_4 и при 0—5° приливают еще 60 *мл* 1%-ного олеума. Через 10 час. полученный продукт извлекают *н*-гексаном, промывают 4%-ным р-ром Na_2CO_3 и упаривают досуха. Сырой ДДТ (15,83 *г*) перекристаллизовывают из спирта. Выход 4,4'—6,11 *г* ДДТ, т. пл. 107—107, 5°, активность 0,46±0,01 *мкюри* на 1 *г* в-ва. Приведено описание аппаратуры. Л. В.

58689. Применение хлорпикрина в зернохранилищах. Ч ж а н Ч ж э н ь-с я н (氯化苦在倉庫內的應用. 張禎祥), 新科學, Синькэсюэ, 1953, № 4, 23—28 (кит.)

Для окуривания зернохранилищ применяются HCN, CS_2, CCl_4, $C_2H_2Cl_2$, бромпроизводные метана и хлорпикрин (I). I более широко применим, так как его наличие в воздухе легко определить по запаху (мало случаев отравления), он не огнеопасен и не взрывоопасен при обычных т-рах. Для насекомых LD 10—20 *мг/л*. На каждые 100 *л* зерна обычно применяют 1,5—3 *г* I, а на каждые 100 *л* пустого помещения 750 *мг*, причем при 3 *г* I смертность почти для всех видов насекомых составляет 100%, а при 1,5 *г* 79—99%. Для усиления испарения к 450 *г* I добавляют 4,5 *л* CCl_4 или нефть в соотношении 8 : 1. Эти смеси разбрызгиваются в кол-ве 12 *г/м²*. Смесь I с CH_2Cl_2 в соотношении 6 : 74 или 7 : : 83 по весу разбрызгивается в кол-ве 80—100 *мг* на 33 *л* в пустом помещении; при большом кол-ве I снижается всхожесть. М. Б.

58690. Скорость экстрагирования растертых цветков пиретрума. Э д у а р д с (Rate of extraction of ground pyrethrum flowers in contact with dilute miscellae. E d w a r d s M. G.), J. Sci. Food and Agric., 1953, **4**, № 2, 97—101 (англ.)

Изучалось влияние измельчения и т-ры на скорость экстрагирования (Э) пиретринов I и II (I) из цветов пиретрума (ЦП) в условиях образования низкоконцентрированного р-ра (0,5 *г/л*). Измельченные ЦП заливались р-рителем (фракция нефти с т. кип. 55—65°, очищ. от ароматич. углеводородов), который сливался вначале через небольшой промежуток времени (10 мин.; в этой стадии конц-ия пиретрина была 0,5 *г/л*) и ЦП заливались чистым р-рителем. По мере Э интервал времени увеличивался. После каждой стадии Э осадок, находившийся в сетчатой корзине, и сосуд, в который она вставлялась, промывались р-рителем. Э проводилось при 22 и 55°. В последнем случае опыты производились в экстракторе Сокслета. Содежание I определялось аналитически (ртутновосстановительным методом). На основании полученных данных строились кривые $\lg R = f(\lg T)$ и было выведено эмпирич. ур-ние $R = C^n\sqrt{T}$, где R — % пиретрина, оставшийся неэкстрагированным, T — время в часах, C и n — константы; C зависит от степени измельчения и уменьшается с увеличением степени дисперсности, n практически не зависит от степени измельчения и уменьшается с ростом т-ры. С увеличением конц-ии образующегося р-ра скорость Э уменьшается и значения констант изменяются. Г. А.

58691. Анализ и извлечение пиретринов из свежих цветов пиретрума. Р и у с, Х и с п е р т (Ensayos de analisis y extraccion de piretrinas con flores frescas de pelitre. R í u s A., G i s p e r t M.), An. Real soc. española fís. y quím., 1953, **49(B)**, № 9—10, 617—622 (исп.)

Наибольшее содержание пиретрина (I) в свежих цветах *Pyrethrum cinerariaefolium* Bocc., соответствует стадии полной зрелости цветов, при которой вес их максим. (вес 25 шт. равен 17,10 *г* против 7,62 *г* в начальной стадии развития) и составляет 0,771% от их сухого веса. У высушенных цветов этой же стадии зрелости содержание I 0,706—0,712% от сухого веса цветов, т. е. на 8% меньше. Извлечение р-рителями также дает больший выход I из свежих цветов, чем из высушенных. В отжатом соке, вследствие малой растворимости I, его содержится лишь ~4% от общего содержания в цветах. Л. П.

58692. Новые ядохимикаты для борьбы со свекловичным долгоносиком. Д е г т я р е в а А. С., С а н и н В. А., Сахарная пром-сть, 1956, № 3, 55—58

Для борьбы со свекловичным долгоносиком на полях сахарной свеклы испытаны новые инсектициды хлортен (I), хлорфен (II) и хлориндан (III) в сравнении с ДДТ, ГХЦГ, $BaCl_2$ и Na_2SiF_6. Опрыскивания проводились с самолета и из автомобильного опрыскивателя. При норме расхода в-в 1 *кг/га* гибель жуков при учете на 6—7-й день составляла (в %) при наземном опрыскивании (НО) I и II 94—95, III 89,4; при авиаопрыскивании (АО) I 95,5, II 75 и III 74,3. Повторное АО привело к гибели (при учете на 12-й день) 100% жуков, от НО погибло от I 95%, от II и III 100%. Минерально-масляная эмульсия ГХЦГ при норме расхода 1 *кг/га* мало эффективна; ДДТ (1,6 *кг/га*) при повторном АО приводит к смертности 96% жуков. $BaCl_2$ и Na_2SiF_6 при нормах расхода 16 и 3,5 *кг/га* соответственно дают смертность при НО 70 и 33%. Продолжительность действия всех новых в-в до 2 недель. Препараты, полученные по методу темнового хлорирования (полихлорпинен и полихлоркамфен), несколько более эффективны, чем I и II. Против обыкновенного свекловичного долгоносика I и III более эффективны, чем III, против серого свекловичного долгоносика III более активен. Высокая токсичность I, II и III против жуков не уменьшается как в жаркую, так и в прохладную погоду с частыми дождями. Препараты не фитотоксичны. З. Н.

58693. Заметки по биологии и химическим мерам борьбы с еловым галловым хермесом. Ф а у л е р, Г е р (Notes on the biology and chemical control of the spruce pineapple call adelges. F o w l e r V. W., G a i r R.), J. Roy. Hortic. Soc., 1956, **81**, № 1, 29—36 (англ.)

Для борьбы с еловым хермесом *Adelges abietis* L., повреждающим норвежскую ель в питомниках, испытаны препараты (в скобках конц-ия в %): ГХЦГ (0,05), никотина (0,05), паратиона (0,01), мазидокса (0,2), димефокса (0,01), деметона (0,2), эндрина (0,05) и каменноугольного масла (4 и 5). Практически эффективным был только ГХЦГ (при обработках в начале и середине апреля). Е. Г.

58694. Остатки инсектицидов в пищевых продуктах. В а н-Д е н-Д р и с х е (Les residus d'insecticides dans les aliments. V a n D e n D r i e s s c h e S.), Rev. ferment. et inds aliment., 1955, **10**, № 4, 167—176 (франц.)

Обзор вопросов применения инсектицидов (И) в борьбе с переносчиками инфекционных заболеваний, развития пром-сти И и т. д. Описаны результаты изучения стойкости И в почве на овощах и фруктах. На яблоках через 3 недели после обработки остатки И были (в %) паратиона (I) 0, линдана (II) 6—22, альдрина (III) 7—22, хлордана (IV) 8—13, токсафена (V) 20, ДДТ 23,5. I и ДДТ проникают в кожу лимонов и апельсинов, где сохраняются продолжительное время. После шестикратной обработки ДДТ был обнаружен в мякоти яблок в кол-ве 0,4 *мг/кг*, в коже груш 1,7 *мг/кг*. Кол-во И в овощах и фруктах было (указаны И, время после обработки в неделях, кол-во в *мг/кг*) для картофеля, II или ГХЦГ, 14, 1,7, через 20 недель — 0; в яблоках, шрадан (VI), 5,1,4; в яблоках, систокс (VII), 3, 1; в сливах VII, 4, 1,3. На 6-й сессии подкомитета по контролю пищевых продуктов предложено установить следующие максим. остатки И в пищевых продуктах: (в *мг/кг*) VI 5; II 2,5; дильдрина 0,1; III 0,1; IV 0,1; I 1; ТЭПФ-0; VII 0; VI 0; ДНОК 0; динозеб 0; цинеб 7; диазинон 1,0; Hg 0; Se 0. Библ. 19 назв. С. И.

58695. Влияние инсектицидной обработки семян на зубовидную кукурузу. С т а р к с, Л и л л и (Some effects of insecticide seed treatment on dent corn. S t a r k s K. J., L i l l y J. H.), J. Econ Entomol., 1955, **48**, № 5, 549—555 (англ.)

При обработке семян фитотоксичность линдана (I) в ацетоновом р-ре зависит от сорта кукурузы. Добавление к I фунгицидов тирама или каптана не оказывает вредного влияния на кукурузу. Обработка семян с применением в качестве прилипателя метилцеллюлозы дает более равномерное покрытие и не вызывает повреждения всходов; без прилипателя I (доза 0,8 и 0,4 *г/л* семян) более фитоциден. 25%-ный смачивающийся порошок I (3,6 *г* на 1000 *см*^{3} семян) не был достаточно эффективен против проволочников *Melanotus communis* Gyll, но в комбинации с обработкой почвы хлорданом он дал хороший результат. Гептахлор, дильдрин и I в лабор. опыте были эффективны против проволочников в дозе 0,8 *г/л* семян, а против жуков *Agonoderus comma* Fabr. и *Clivina impressifrons* Leconte — в дозе 0,4 *г/л*. Диазинон давал хорошую гибель проволочников, но слабо защищал семена от повреждений. Наименее эффективен токсафен. Е. Г.

58696. Аппарат для определения высоких концентраций метилбромида при фумигации. Лавди (Apparatus for the determination of high concentrations of methyl bromide in fumigation. Loveday D.), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 8, 376—381 (англ.)

Устройство аппарата для определения конц-ии CH_3Br в воздухе в пределах 0—35 *мг/л* основано на описанном ранее (Call F., J. Sci. Food Agric., 1952, 3, 463) методе, в котором используется цветная р-ция между Br_2, освобождаемым при сжигании CH_3Br, и флуоресцеином, нанесенным в виде р-ра на фильтровальную бумагу. В. Г.

58697. О безопасной фумигации. Аспройеракас (How to engineer safety into your fumigation system. Asproyerakas Minos J.), Food Engng, 1955, 27, № 12, 66—67, 198 (англ.)

Описана безопасная установка для фумигации ореха пекана CH_3Br. К. Б.

58698. Фунгицидная активность и химическое строение. III. Производные пентахлорфенола. Берд, Вудкок (Fungicidal activity and chemical constitution. III. Pentachlorophenol derivatives. Byrde R. J. W., Woodcock D.), Ann. Appl. Biol., 1956, 44, № 1, 138—144 (англ.)

Исследована зависимость фунгицидной активности и фитотоксичности девяти производных пентахлорфенола (I) от их хим. строения (приведены R в ф-ле C_6Cl_5OR, т-ра плавления и р-ритель): $COCH_3$ (II), 147—149, C_2H_5OH; COC_2H_5 (III), 79—80, CH_3OH; COC_3H_7 (IV) 81—82, CH_3OH; COC_4H_9 (V), 84—84,5, CH_3OH; CH_3 (VI), 106—107, CH_3OH; COC_6H_5 (VII), 160—161, $(CH_3)_2CO + C_2H_5OH$; $SO_2C_6H_5$ (VIII), 154—155, C_6H_6 + легкий бензин; $CON(CH_3)_2$ (IX), 143—144, CH_3OH; CH_2CH_2OH (X), 91—92, легкий бензин с т. кип. 60—80°. Получение: а) VIII — р-р 2,7 *г* I в 50 *мл* воды, содержащей 0,4 *г* NaOH смешивали с 2 *мл* бензолсульфохлорида и затем нагревали на водяной бане 15 мин.; б) IX — суспензия 8 *г* пентахлорфенолята Na и 3,2 *г* диметилкарбамилхлорида в сухом бензоле кипятились 16 час. Фунгицидная активность соединений испытывалась путем подавления роста мицеллиев патогенных для растений грибков *Sclerotinia laxa*, *Stereum purpureum* и *Botrytis fabae* на картофельнодекстринном и на декстринпептонном агаре. При начальной конц-ции $2 \cdot 10^{-5}$ моля все производные I менее активны, чем I. Относительно высокую фунгистатич. активность проявили II и III, наименее активным был X. Фунгицидная активность II и III уменьшается с увеличением pH среды. Все эфиры I, кроме III, были менее фитотоксичны, чем свободный I. При испытании на томатах получены следующие результаты (приведены в-во и степень фитотоксичности от 0 (отсутствие) до 3 (сильная) при конц-иях 0,4, 0,2 и 0,1%): опыт 1 —I 3,3,3; III 3, 3, 2,7; IV 1,7, 1, 0; II 1,3, 0,7, 0; VIII 0, 0, 0; опыт 2—I—, 0,7, 3; X—,0,0; IX—,0,0; опыт 3—I 3, 3, 2,3; II 1, 0, 5, 0; III 3, 3, 2,7; IV 2,7, 2,3, 1,3; V 1,3, 1,3, 1; VII 0,3, 0, 0. При испытании на яблонях и сливах фитотоксичности I и III равны, II — несколько меньше. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 18730. З. Н.

58699. Свойства и производство хлорокиси меди. Ли Фань (王銅的性狀及其製造方法．李範), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 11, 510—511 (кит.)

Смесь $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ с $CaCO_3$(1 : 1), по-китайски так называемая «царская медь» (ЦМ)— светлозеленый порошок обычно с тониной помола >240 меш, содержит Cu $\simeq$30%; нерастворим в воде, легко растворим в к-тах, р-ция соли нейтральна, эффективен в борьбе с болезнями многих культурных растений. Получение: 100 *кг* CuO при перемешивании растворяют в 310 *кг* 30%-ной HCl, разбавляют водой в 10 раз, добавляют 1 *кг* животного клея и затем порошок $CaCO_3$ (110 *кг*). Через полчаса продукт отстаивают, фильтруют, промывают и сушат. После размола получают 140 *кг* ЦМ. Для получения ЦМ в промышленных масштабах используют медные отходы, содержащие Cu ⩾96%. М. Б.

58700. Неионные поверхностноактивные вещества в концентрированных смесях для борьбы с паршей яблонь. Суэйлс, Вильямс (Non-ionic surfactants in concentrate mixtures for the control of apple scab. Swales J. E., Wiliams K.), Canad. J. Agric. Sci., 1956, 36, № 1, 36—40 (англ.)

Препараты для опрыскивания содержали в различных соотношениях фербам или цирам, смачивающуюся или колл. серу, известковосерный отвар, ДДТ и добавки поверхностноактивных в-в (ПАВ) тритона В-1956 и Colloidal Spray Modifier. На делянках фруктового сада, зараженного паршей и не опрыснутого фунгицидами, было поражено 100% плодов. Опрыскивание фунгицидными препаратами без добавок ПАВ снижало кол-во пораженных плодов до 11,7 —13,5%, а с добавками до 4,1—7,7%. Оба ПАВ усиливают повреждения деревьев при опрыскивании фунгицидами, имеющими тенденцию к фитотоксичности. З. Н.

58701. Химическая защита древесины от древоядных и грибков.—(La protection chimique du bois contre les xylophages et les champignons.—), Rev. internat. bois, 1955, 22, № 211, 219, 221, 223, 224 (франц.)

Пентахлорфенол (I) эффективен для предохранения древесины. Он высокоактивен, мало летуч, стоек и легко фиксируется древесиной, уменьшает воспламеняемость дерева и не делает его токсичным для человека. I эффективен против термитов. Для защиты древесины применяют также смесь моно- и дихлорнафталинов и Na_3AsO_4. См. РЖХим, 1955, 46439. К. Б.

58702. Выживание и вторичная колонизация грибков в почве, обработанной формалином и сероуглеродом. Эванс (Survival and recolonization by fungi in soil treated with formalin or carbon disulphide. Evans E.), Trans. Brit. Mycol. Soc., 1955, 38, № 4, 335—346 (англ.)

Из восьми обычных почвенных грибков *Trichoderma viride* наиболее устойчив к H_2CO, а также к CS_2 в дозе 0,5 *мл* на 250 *г* влажной почвы. К высоким дозам CS_2 (1—10 *мл*) более устойчивы *Penicillium luteum* и *Aspergillus fischerii*. При вторичной колонизации утрамбованной почвы первыми появляются быстрорастущие *Phycomycetes*, тогда как в неутрамбованной земле — *T. viride*. Изучено распространение и передвижение H_2CO и CS_2 в почве. К. Б.

58703. О борьбе с плесенью красок. Джонсон (Is paint mildew fighting back? Johnson Fred D.), Amer. Paint J., 1955, 40, № 1, 80, 82, 84, 86, 88, 90 (англ.)

Обсуждаются вопросы образования, роста и способы борьбы с плесенью красок в Канаде. В качестве фунгицидов испытано большое число химикалиев. Испытания проводили на зараженной поверхности агара, на которую, после развития плесени, помещали каплю фунгицидной краски. Положительные результаты не получены, так как даже на красках, содержащих 8-оксихинолят фенилртути, ацетат фенилртути и ди-(фенилртуть)-додеценилсукцинат, наблюдалось развитие плесени уже в течение первой недели. Б. Ш.

58704. Испытание фунгицидов методом нанесения пленки на предметное стекло. Каден (Testing fungicides by slide film method. Kaden Rudolf), Paint and Varnish Prod., 1955, **45**, № 12, 32—34, 66 (англ.)

Описан метод испытания фунгицидов (Ф) в лаках и красках. Содержащий Ф лак или краска распределяются тонким слоем шириной 5 *мм* на предметное стекло. После 2-часовой сушки образуется пленка, на которую наносятся при помощи пипетки две параллельные полосы расплавленного агара, предварительно зараженного спорами грибов (наиболее удобны *Penicillium glaucum*). Не рекомендуется нагревать агар до т-ры > 60°, так как можно повредить споры гриба. Пленки с агаром переносят в помещение с высокой влажностью и отмечают рост мицелия через 6 дней. Можно наблюдать результаты также через 36 и 48 час. Конц-ия Ф в пленке варьируется. Приведены требования, предъявляемые к Ф для лаков и красок. С. И.

58705. Новый препарат для борьбы с известковым хлорозом растений. Мак-Джордж (A new spray for the cure of lime-induced chlorosis. McGeorge W. T.), Better Crops, 1954, **38**, № 3, 13—14, 49—50 (англ.)

Предложен состав для опрыскивания, основной частью которого является 1%-ный р-р лимонной к-ты, содержащий следы какого-нибудь моющего средства. В этот основной р-р добавляют 1% $FeSO_4$, 0,5% $MnSO_4$ и 0,25% $ZnSO_4$. Указанные кол-ва микроэлементов не являются обязательными и устанавливаются опытным путем в каждом отдельном случае. М. Г.

58706. Гербициды. Нудельман З. Н., Природа, 1956, № 3, 80—83

58707. Влияние гербицида кармекс-W на вкус консервированной и замороженной спаржи. Стир, Маклинн (The effect of herbicide Karmex-W on the flavor of canned and frozen asparagus. Stier Elizabeth F., Maclinn Walter A.), Food Technol., 1956, **10**, № 1, 26—27 (англ.)

Суспензией препарата кармекс-W (80%-ный смачивающийся порошок 3-*n*-хлорфенил-1,1-диметилмочевины) при норме расхода 1—2 *кг/га* опрыскивали одну половину поля спаржи перед выходом в трубку, вторая половина служила для контроля. Собранную спаржу замораживали или консервировали и определяли различие вкуса с обработанной и необработанной половины поля через определенные промежутки времени хранения. Различие вкуса замороженной спаржи было замечено на 5-м месяце хранения, консервированной на 9-м месяце. З. Н.

58708. Влияние гербицидных препаратов на хлебопекарные качества пшеницы и ржи. Свентоховский, Сенкевич (Wpływ preparatów chwastobójczych na wartość wypiekową pszenic i żyta. Świętochowski B., Sienkiewicz J.), Roczn. nauk rolniczych, 1954, **A68**, № 4, 627—634 (польск.; рез. русс., англ.)

Опрыскивание в период вегетации яровой и озимой пшеницы и ржи препаратами (указаны конц-ии в %): эрпан 0,3, стирнан 3,0, 2,4-Д 0,2 и 0,3 и агроксон 0,2, не влияло на качество выпечки хлеба. 0,3%-ный 2,4-Д незначительно снижал урожай пшеницы. Опрыскивание 0,5%-ным агроксоном яровой пшеницы незначительно повышало урожай. З. Н.

58709 П. Пестицидные составы (Pesticidal compositions) [Deutsche Gold und Silber — Schneideanstalt voormals Roeasler]. Австрал. пат. 164746, 8.09.55

Состав содержит тонкоизмельченный фосфид или смесь фосфида с в-вом, которое разлагается при умеренно повышенных т-рах с выделением CO_2 и (или) NH_3. Состав прессуют в форме таблеток, брикетов и т. п. З. Н.

58710 П. Приготовление γ-изомера ГХЦГ. Трайон (Production of gamma isomer of benzene hexachloride. Tryon Philip F.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2719870, 4.10.55

В процессе получения чистого γ-изомера ГХЦГ одна из стадий состоит в растворении смеси изомеров ГХЦГ, содержащей γ-изомер в отношении >2 : 1 от α-изомера, в р-рителе (тетрагидропиран, тетрагидрофуран, диоксолан или 2-метилдиоксолан) и охлаждении полученного р-ра до эффективной кристаллизации чистого γ-ГХЦГ. З. Н.

58711 П. Метод выделения ГХЦГ с повышенным содержанием γ-изомера. Трайон (Method for the recovery of benzene hexachloride of enhanced gamma isomer content. Tryon Phillip F.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2719869, 4.10.55

Улучшение в процессе произ-ва ГХЦГ включает смешение сырого ГХЦГ с 0,5—1 *мл* на *г* ГХЦГ р-рителя, являющегося C_5—C_8-алканом или циклоалканом, при 20—30°, удаление нерастворившегося ГХЦГ, отгонку р-рителя от р-ра, растворение остатка в 0,2—0,8 *мл* на *г* остатка р-рителя (тетрагидропиран, тетрагидрофуран, диоксолан или 2-метилдиоксолан) и охлаждение р-ра до кристаллизации чистого γ-ГХЦГ. От маточного р-ра, оставшегося после удаления кристаллов, отгоняют р-ритель, растворяют остаток в 0,5—2 *мл* на *г* остатка р-рителя (спирт, содержащий 1—4 С-атома) и отделяют кристаллич. ГХЦГ, содержащий повышенное кол-во γ-изомера. З. Н.

58712 П. Состав для обработки семян. Фокс (Dressing seed composition. Fox William B.), Канад. пат. 515618, 16.08.55

Состав содержит сухой или жидкий носитель и в качестве действующего начала хлорированный углеводородный инсектицид (гептахлор, альдрин, эндрин, дильдрин или изодрин) и ртутноорганич. фунгицид общей ф-лы RHgX, где R — арил- или алкилгруппы, а X — галоид или неионный арильный или алкильный радикал (напр. фенилмеркурмочевина, фенилмеркурацетат, метоксиэтилмеркурацетат, метоксиэтилмеркурборат, метилмеркурдициандиамид или этилмеркур-*n*-толуолсульфамид). З. Н.

58713 П. Покрытие (Revêtement) [Klein S. à. r. l.]. Швейц. пат. 293434, 16.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3263 (нем.)]

Предлагается покрытие стен в-вами, содержащими пахучие и фиксирующие средства (ФС) и дезинфекционные или противомольные препараты. Напр., стены или потолки опрыскивают или смазывают р-рами или суспензиями пахучего в-ва «Яр-яр» (метиловый эфир β-нафтола) или амбре-мускуса, ГХЦГ или ДДТ и искусств. смолы в качестве ФС. К. Б.

58714 П. Производство *бис*-**(алкоксиарил)-галоидалкилиденов. Джонсон, Адамс** (Production of *bis*-alkoxyaryl halogeno-alkylidene compounds. Johnson Carl E., Adams Chester E.) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 709564, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, 186—187 (англ.)]

Бис-(алкоксиарил)-галоидалкилидены, обладающие высокой инсектицидной активностью, получают взаимодействием 1 моля арилалкилового эфира (алкоксибензола со свободным пара-положением, напр., $C_6H_5OC_2H_5$ или 1,3-бенздиоксола) с 0,5 моля алифатич. α-галоидальдегида, напр., хлораля, при 10—125° в присутствии органич. сульфокислоты с 1—5 атомами С в качестве катализатора. К смеси 75,5 *г* хлораля и 235,2 *г* $C_6H_5OCH_3$ при 22° прибавляют 410 *г* $C_2H_5SO_3H$, нагревают в течение 30 мин. до 57°. После перемешивания в течение 1 часа р-р оставляют на несколько дней при т-ре~20°, затем добавляют еще 90 *мл* $C_2H_5SO_3H$, не повышая т-ру. Масляный слой нейтрализуют водн. NH_3. При перегонке с паром получают метоксихлор, выход 78%. И. Ш.

58715 П. Составы для фумигации. Тейлор (Fumigating compositions. Taylor James) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2700011, 18.01.55

Фумигационные составы (ФС) содержат фумигант (Ф)— инсектицид или фунгицид, легко испаряющийся при перегревании, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (I) и различные наполнители, регулирующие т-ру и препятствующие разложению Ф. ФС, спрессованные в шашки и снабженные запалом, можно применять в закрытых помещениях, образовавшиеся аэрозоли, оседая, дают тонкий эффективный слой. Примеры: 1) 75 ч. измельченного I, 5 ч. $(COO)_2Ca$ и 20 ч. ГХЦГ с 10% γ-изомера спрессованы в шашку диам. 2,5 *см*. Запал содержит бумажную пульпу и целлулоид, пропитанные $NaNO_3$; 2) 18,2 ч. паратиона, 18,2 ч. кизельгура, 63,6 ч. I. Применяются также пентахлорфенол и пентахлорнитробензол. С. И.

58716 П. Инсектицидные, бактерицидные и фунгицидные препараты. Фицгиббон (Insecticidal, bactericidal and fungicidal preparations. Fitzgibbon Maurice). Канад. пат. 515617, 16.08.55

Инсектицидный и фунгицидный препарат содержит арсенат Pb (I) в тонкой смеси с соединением общей ф-лы RHgX, где R — незамещ. углеводородный радикал, а X — кислотный остаток, кол-во RHgX в препарате ≤1,5 вес % по отношению к I. Препарат получают осаждением из соответствующего ацетата этил-, фенил-, толилмеркурхлорида или их смеси на предварительно специально приготовленный I с последующим отделением и сушкой твердого продукта. З. Н.

58717 П. Пестицидные вещества и метод борьбы с вредителями. Гизин (Agents for combating pests and a method for killing pests. Gysin Hans) [J. R. Geigy A.-G.]. Канад. пат. 515733, 16.08.55

Патентуются в-ва общей ф-лы $CH_2—CRR'—CH_2—CO—CH=C—OCONR''R'''$ (с замыканием цикла), где R и R'—H или CH_3, а R'' и R''' — низший алкильный радикал; напр. 5,5-диметилдигидрорезорциловые эфиры диметил- и диэтилкарбаминовых к-т и 5-метилдигидрорезорциловый эфир диметилкарбаминовой к-ты. З. Н.

58718 П. Трифторметилированные N, N'-дифенилкарбамидсульфокислоты (Trifluoromethylated N,N'-diphenyl-carbamide sulphonic acids) [Variapat A.-G.]. Австрал. пат. 162090, 07.04.55 (англ.)

Водорастворимые бесцветные N, N'-дифенилкарбамид- или -тиокарбамид-*о*-сульфокислоты (I) получают р-цией галоидированных *о*-аминобензолсульфокислот могущих содержать CF_3-группу) с ароматич. производными карбаминовой или тиокарбаминовой к-ты ряда аминобензола — незамещ. или замещ. одним или несколькими галоидными атомами и (или) CF_3-группой, причем I должен содержать не менее одной CF_3-группы. I применяют для защиты шерсти, мехов, пера, волоса, тканей, бумаги, кожи, шкур и волокнистых материалов от личинок моли и других вредителей. Я. К.

58719 П. Способ приготовления фунгицидных препаратов, содержащих металлические соединения оксихинолинов в виде растворов или эмульсий. Хеймонс, Шнабель (Verfahren zur Herstellung fungicider, metallverbindungen von oxychinolinen enthaltender zubereitungen in form von lösungen oder emulsionen. Heymons Albrecht, Schnabel Willy) [Riedel—de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 923998, 24.02.55

Способ приготовления фунгицидных препаратов на основе металлич. соединений оксихинолинов, напр., 8-оксихинолина (I), состоит в том, что I вносят в р-р или дисперсию металлич. (Cu, Co, Fe, Ni, Cr, Hg, Zn, Mn, Ca, Ba, Al) соединений органич. к-т, оксиальдегидов, оксикетонов или 1,3-дикетонов в несмешивающихся с водой р-рителях. Можно прибавлять другие фунгициды (пентахлорфенол и др.), инсектициды (ДДТ и др.), водоотталкивающие (стеарат) и подавляющие воспламенение в-ва (полигалоидированные углеводороды и т. п.). Примеры: 1) к 120 *г* технич. хинолина при небольшом нагревании прибавляют 5 *г* Cu- и 6 *г* Ni-метоксисалицилового альдегида (II) и при ~20°—4,1 *г* I. Р-р разбавляют C_6H_6. 2) К р-ру 2 *г* олеата Ni (III) в 100 *г* C_6H_6 прибавляют 3,7 *г* гидроокиси фенилртути и 1,8 *г* I. 3) К р-ру 18 *г* олеата Cu (IV) и 18 *г* III в 144 *г* C_6H_6 прибавляют р-р 4,1 *г* I в 28 *г* C_6H_6 и 18 *г* олеиновой к-ты (V); полученный р-р с водой дает эмульсию. 4) К р-ру 35 *г* олеата Co и 35 *г* IV в 35—40 *г* при 75° прибавляют 8,2 *г* I. Р-р разбавляют бензином (БЗ) или C_6H_6. 5) К 100 *г* *м*-крезола при 50—60° прибавляют 3,3 *г* основного карбоната Cu и 8,2 *г* I. Р-р может быть разбавлен ароматич. или алифатич. углеводородами. 6) 8,2 *г* I добавляют при 75° к смеси 38 *г* олеата Cd и 35 *г* IV в 35—40 *г*. Р-р может быть разбавлен C_6H_6 или БЗ. И. М.

58720 П. Гермицидные составы. Маркс, Гласгоу (Germicidal compositions. Marks Henry C., Glasgow George U.) [Wallace and Tiernan Inc.]. Канад пат. 515935, 23.08.55

Измельченный твердый гермицидный состав, включающий активный Cl, содержит медленно реагирующее N-хлорсоединение (напр. трихлормеламин) (I), растворимый иодид, способный реагировать в р-ре с I, выделяя активный иод (напр. KJ) в количестве, достаточном для р-ции только с 2—15% активного Cl, и буферное в-во для поддержания pH р-ра<7. Иодид взят в форме частиц, покрытых растворимым стеклообразным фосфатом для замедления р-ции между иодидом и I в сухом составе. З. Н.

58721 П. Пестицидные составы (Pesticidal compositions.) [Rohm & Haas Co.]. Австрал. пат. 200562, 26.01.56

Состав содержит водн. р-р водорастворимой соли этилен-*бис*-дитиокарбаминовой к-ты (I) и оксиэтилцеллюлозу (II), или водн. дисперсию не растворимой в воде соли поливалентного металла и I и II. Предложен метод приготовления состава. З. Н.

58722 П. Способ приготовления растворимых фунгицидных препаратов на основе медной соли 8-оксихинолина. Хеймонс, Шнабель (Verfahren zur Herstellung löslicher fungicider Zubereitungen auf der Basis des Kupfer-8-oxychinolins. Heymons Albrecht, Schnabel Willy) [Riedel—de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 935515, 24.11.55

Для приготовления растворимых препаратов Cu-соли 8-оксихинолина (I) к 100 *г* 80%-ной молочной к-ты (II) прибавляют 9 *г* I при 180°, а затем равное весовое кол-во (74 *г*) C_6H_6. Р-р содержит 6% I. К смеси 30 *г* 90%-ной II и 70 *г* технич. $C_{10}H_8$ прибавляют 7 *г* I при 180° и нагревают 2 часа— получают 95 *г* гомог. массы с содержанием 7,5% I. Смесь 30 *г* 90%-ной II и 70 *г* олеиновой к-ты (III) нагревают 30 мин. при 180°, при-

бавляют 7 *г* I, нагревают 2 часа — получают 95 *г* р-ра, содержащего 7,5 % I и смешивающегося с растительными маслами (льняное и др.), различными фракциями каменноугольной смолы, карболинеумом, C_6H_6, тетралином (IV), трихлорэтиленом. Вместо III можно брать нафтеновые к-ты с кислотным числом 160—170, а вместо своб. II — ангидриды оксикислот. К р-рам или эмульсиям можно добавлять фунгициды, инсектициды, водоотталкивающие и препятствующие воспламенению в-ва. И. М.

58723 П. Пестициды. Стюарт, Станден (Pesticides. Stewart William D., Standen John H.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад пат. 512051, 19.04.55

Пестицидный состав содержит дисперсию активного в-ва (АВ) в водн. р-ре смачивателя или АВ в порошкообразном носителе. АВ представляет собой продукт взаимодействия Zn-соли N-алкил замещ. дитиокарбаминовой к-ты с амином, в котором каждая NH_2-группа содержит по крайней мере один Н-атом, напр., соединение Zn-соли диметилдитиокарбаминовой к-ты с этилендиамином или циклогексиламином. К. Б.

58724 П. Метод приготовления 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты, применяемой в качестве селективного гербицида. Стедехорсдер (Procédé de préparation de l'acide-2-méthyl-4-chloro phénoxy acétique utilisable en qualité d'herbicide sélectif. Stedehorsder Pieter L.) [Koninklijke Industrieele Maatschappij Voorheen Noury et Van der Lande N. V.]. Франц. пат. 1077923, 12.11.54 [Chemie et industrie, 1955, **74**, № 5, 1000 (франц.)]

о-Крезол конденсируют с $ClCH_2COOM$ (М-щел. металл). Реакционную смесь хлорируют NaClO; можно также хлорировать после отделения не вступившего в р-цию *о*-крезола. К. Б.

58725 П. Органические сернистые соединения и гербицидные составы на их основе. Шлезингер (Organic sulfur compounds and herbicides containing same. Schlesinger Arthur H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2723190, 9.11.55

Патентуются соединения, имеющие общую ф-лу I, где R-группа $—CH_2OR''$ ($R''—C_1—C_5$-алкил). З. Н.

58726 П. Органические сернистые соединения и гербицидные составы на их основе. Шлезингер, Маури (Organic sulfur compounds and herbicides containing same. Schlesinger Arthur H., Mowry David T.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2723191, 9.11.55

Патентуются соединения общей ф-лы I (см. пред. реф.) где R—группа $COR''(R''—C_1—C_5$-алкил). З. Н.

58727 П. Гербицидные составы. Джонсон (Herbicidal compositions. Johnson Gordon B.) [California Research Corp.]. Пат. США 2719785, 4.10.55

Состав представляет собой эмульсию в воде ароматич. нефтяного углеводородного масла с т. кип. 150—400° и содержит в р-ре в качестве активного начала пентахлорфенол, 2,4-Д, ее соли или эфиры. Эмульгатор на каждые 100 вес. ч. неводн. основания (НО) включает 25—40 ч. C_4-алифатич. спирта и 75—60 ч. анионного поверхностно-активного в-ва (ПАВ) (Na-моноалкилбензолсульфонат и Na-моноалкилсульфат, алкил-C_3), а также 2—15 вес. % (от суммы НО и ПАВ) Na_2SO_4. З. Н.

58728 П. Ростовые вещества (Plant response agents) [Sgarples Chemicals, Inc.]. Англ. пат. 702342, 13.01.54

Гербициды, дефолианты и другие физиологически активные для растений составы содержат соединения (I), дающие в присутствии воды анионы 3,6-эндоксогексагидро- или 3,6-эндоксо-1, 2, 3, 6-тетрагидрофталевой к-ты, или смесь этих соединений с солями сильных минер. к-т и аммиака, моно-, ди- или триалкиламинов, моно-, ди- или триалканоламинов, алканолдиалкиламинов, или смеси этих солей. Если к-ты многоосновные, то соли могут быть кислые или средние с одинаковыми или различными катионами. I могут быть к-тами, ангидридами или ионизирующимися солями, напр. Na, K, Ca, Sr, Mg, Al, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Cu, NH_3, моно-, ди- или триалканоламинами преимущественно с 2—3 С-атомами в каждом алканольном радикале и смешанными алкилалканоламинами, имеющими 1—4 С-атома в каждом алкильном или 2—3 С-атома в каждом алканольном радикале, напр. сульфаты, кислые сульфаты, фосфаты, кислые фосфаты, нитраты, хлориды и т. п. Пропорции I к солям от 1 : 10 до 20 : 1, в частности от 1 : 2 до 5 : 1, но можно и 100 : 1. Составы применяются в виде дустов на тонкоизмельченных твердых наполнителях (фуллерова земля, бентонит, пирофиллит, тальк, кизельгур, сера, мел, известь, вулканич. пепел, лигнин, опилки, измельченные пшеничные, бобовые, хлопковые семена, картофель), в виде эмульсий, дисперсий и р-ров с диспергаторами, эмульгаторами и смачивателями. З. Н.

58729 П. Усиление роста растений. Швейгарт, Швейгарт (Enhancing plant growth. Schweigart H., Schweigart E.). Австрал. пат. 164273, 04.08.55

Состав для усиления роста растений путем обработки семян, клубней, луковиц, корней сеянцев или пересаживаемых растений, черенков или побегов для прорастания и пересадки в почву содержит смесь ≥9 макроэлементов (Ca, Mg, Fe, Cu, B, Zn, Si, S, K, P, N, Na, Cl), ≥4 дополнительных элементов (J, Ca, V, F, Li, Ba, Sr, Co, Mo, Au) и необязательный активатор (As, Pb, Br, Te, Cs, Ag, Cr, Sb, Ti, Sn, W, Al, Hg, Rb, Tl, U, Bi, Ni, Sc, Ru, Nb, редкоземельные элементы, Be, Zr, Os, Hf, Pt, Ir, Pd, Re, Ta, In), предварительно измельченные и диспергированные на тонкорастертом носителе. З. Н.

См. также: Родентициды 58021. Инсектициды: синтез 58112, 58113; анализ 60206; произ-во 59374; предохр. пищевых продуктов 60292, 60317; механизм действия 17113Бх. Фунгициды: анализ 58492, 58493, 60177; 17021Бх; препараты 59500; устойчивость бактерий 17298Бх; борьба с патоген. микробами 17436Бх, 17458Бх, 17783Бх; консерв. пищевых прод. 60195, 60249; 17741Бх; консерв. древесины 59872, 59874, 59875; строение и действие 58077, 60605; техника безопасности 60579. Регуляторы роста: синтез 57974, 57993; анализ 17001Бх; произ-во 59341; действие 17431—17433 Бх, 17437; строение и действие 17430Бх, 17434Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

58730. Электрофоретическое осаждение металлических и комбинированных покрытий. Шайн, Барр, Флетчер, Шейбл (Electrophoretic deposition of metallic and composite coatings. Shyne J. J., Barr H. N., Fletcher W. D., Scheible H. G.), Plating, 1955, **42**, № 10, 1255—1258 (англ.)

Описан способ электрофоретич. осаждения металлич., керамич., карбидных и комбинированных покрытий, заключающийся в электролизе мелкораздробленной суспензии (0,1—44 μ), приготовленной в органич. р-рителе с низкими вязкостью, электропроводностью и летучестью и высокой диэлектрич. постоянной. Нанесение покрытия производится при напряжении на

ячейке 200—1000 *в* в течение очень малого промежутка времени при непрерывном перемешивании суспензии. Способ отличается равномерностью покрытия по толщине, быстротой осаждения и высокой рассеивающей способностью. После электролиза электрофоретич. покрытия подвергаются уплотнению путем восстановления осажденных окислов в атмосфере H_2, последующего электроосаждения металлов в порах электрофоретич. покрытия или спеканием. З. С.

58731. **Испытание асбестовых диафрагм японского производства в промышленных ваннах для электролиза раствора хлористого натрия и сравнение их качества с качеством импортных диафрагм.** — (電解隔膜委員會報告 · 第3報 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 3, 145—147 (япон.)

Результаты испытания при электролизе р-ра NaCl диафрагм из асбестовой бумаги с добавкой и без добавки 7%-ного р-ра фтористого соединения доказали непригодность данных опытных образцов бумаги. Описано испытание трех образцов диафрагменной бумаги произ-ва общества Sohus-Manville; определена их характеристика: уд. вес., толщина, прочность на разрыв в сухом и смоченном состояниях (в продольном и поперечном направлениях), абс. коэфф. прстекаемости и степень относительного разрыва. Испытание длилось 173 рабочих дня с измерением напряжения, конц-ии NaOH в католите, пропускной способности, высоты уровня анолита, содержание H_2 в хлор-газе. Оказалось, что в течение 50 рабочих дней после включения тока на электролизерах с опытными диафрагмами напряжение было на 0,05 *в* выше, чем на электролизерах с импортной диафрагмой. В дальнейшем различие в напряжении не было обнаружено. Кон-ция NaOH в обоих случаях была одинакова. Высота уровня анолита была несколько выше на опытных образцах в первые дни работы электролиза, далее высоты в том и другом случае выравнились. Содержание H_2 в хлор-газе зависело от продолжительности электролиза. Выявилось, что данные образцы диафрагмы не уступают по качеству импортным диафрагмам. З. Л.

58732. **Электролиз растворов сульфата натрия. Десикан, Аравамутхан** (Electrolysis of sodium sulphate solutions. Desikan P. S., Aravamuthan V.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1955, **2**, № 2, 50—58 (англ.)

Исследованы процессы с двумя диафрагмами (Д) и твердым катодом и с одной Д и проточным Hg катодом. Обычные и силикатированные асбестовые, цементно-магнетитовые и деревянные Д оказались непригодными. Устойчивыми, хотя и обладающими повышенным сопротивлением, оказались высокопористые фарфоровые глиноземистые тигли. С этими Д стальным катодом и Pb—Ag (5% Ag) анодом при 80—85° получены 4н. р-ры NaOH и H_2SO_4 с выходом по току 92,5%. Электролит проточный, содержащий 28% Na_2SO_4 $D = 9 а/дм^2$, напряжение 7,5 *в* при расстоянии между тиглями в 50 *мм* и 6,4 *в* — при 12,5 *мм*. Ртутный электролиз проводился при 40°, $D_к = 10{,}5\ А/дм^2$, расстоянии Д от поверхности Hg-катода в 6 *мм*, со свинцовым перфорированным анодом. Напряжение на ванне — 6,0 *в*, оно снижается до 5,3 *в* применением Д из микропористой резины. Недопустимы плоские Д, так как под ними накапливается водород. Выход по току зависит от конц-ии к-ты, определяющейся скоростью вытекания анолита. При возрастании конц-ии H_2SO_4 до 150 *г/л* выход по току постепенно снижается с 94,5 до 89%, дальнейшее ее возрастание сопровождается резким падением выхода (до 75% при 200 *г/л*). Отмечается вредное влияние примесей Fe, а также органич. загрязнений (таннин, алкалоиды), содержащихся в сульфатных щелоках алкалоидных заводов (при их конц-ии в 0,01%). Найдено, что лучшим способом очистки является кристаллизация глауберовой соли (после концентрирования р-ра). Л. К.

58733. **Возможности промышленного производства электролитической закиси меди в Индии. Удупа, Сампатх, Висванатхан** (Commercial possibility of producing electrolytic cuprous oxide in India. Udupa H. V. K., Sampath S., Viswanathan R.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1955, **2**, № 1, 17—19 (англ.)

Кратко описан электролитич. способ получения Cu_2O и его технико-экономические показатели. З. С.

58734. **К электрометаллургии водных растворов. Андерс** (Zur Elektrometallurgie wäßriger Lösungen. Anders H.), Metallwaren-Ind. und Galwanotechn., 1956, **47**, № 3, 117—118 (нем.)

Кратко описана технология электрометаллургич. получения и рафинирования Cu, Zn, Cd, Ag и Au. Я. М.

58735. **Изучение поведения серебра и золота при рафинировании меди с применением метода меченых атомов. Плетенева Н. Б., Глоба Т. В., Рожавский Г. С.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 169—176

С помощью метода меченых атомов изучено поведение Ag и Au при электролитич. рафинировании Cu. 99% Ag переходит в шлам и 1% — в катодную медь. Загрязнение катодной меди происходит за счет разряда ионов Ag, имеющихся в электролите вследствие некоторой растворимости соединений Ag. Au полностью переходит в шлам. В производственных условиях загрязнение катодной меди Au и Ag происходит также путем механич. попадания на катод частиц шлама, находящихся в электролите во взвешенном состоянии. О. К.

58736. **Современные методы отделки поверхности металлов. Уорринг** (Today's wide range of treatments provides a comprehensive service for metal finishers. Warring R. H.), Industr. Finish. (Engl), 1956, **9**, № 91, 322—323, 325—326, 328, 330 (англ.)

Рассматриваются различные хим. и электрохим. способы обработки металлич. поверхностей (Fe, стали, Al, Mg, Cu, Zn) с декоративной и защитной целью. З. С.

58737. **Применение щелочных растворов для эффективной очистки. Молер** (Alkaline solutions: what to use for effective cleaning. Mohler J. B.), Iron Age, 1955, **176**, № 4, 59—62 (англ.)

Описаны методы очистки металлич. изделий в щел. р-рах. Приведен состав р-ров, методы контроля и режим работы для различных металлов. С. К.

58738. **Некоторые новости в области обработки поверхности металлов. Цирилли** (Quelques innovations dans les traitements de surfaces métalliques. Zirilli R.), Pro-metal, 1955, **7**, № 47, 554—556 (франц., нем.)

Перечисляются новые процессы обработки поверхности металлов (обезжиривание при помощи ультразвука, окрашивание в электростатич. поле и др.). Е. З.

58739. **Выбор способа обезжиривания. Фишлок** (Degreasing systems and their choice. Fishlock D. J.), Prod. Finish., 1955, **8**, № 8, 48—56 (англ.)

Обзор методов обезжиривания наиболее распространенных металлов перед нанесением гальванич. покрытия. Я. Л.

58740. **Удаление темных пятен со стерлингового серебра. Морнхейм** (Removal of fire marks from sterling silver. Mohrnheim F. A.), Plating, 1956, **43**, № 2, 244—247 (англ.)

Описаны причины возникновения и методы удаления (механич., хим., электрохим. и др.) темных пятен с поверхности Ag, содержащего Cu. З. С.

58741. **Качество подготовки и гальваническое покрытие поверхностей.** Услар (Werkstoffgüte und galvanische Oberflächenveredlung. Uslar Horst v.), Ind.-Anz., 1956, **78**, № 15—16, 219—220 (нем.)

Указывается на решающее значение качеств. подготовки поверхностей перед нанесением гальванич. покрытий. Описаны современные методы и оборудование, применяемые для механич., хим. и электрохим. обработки изделий перед покрытием. Я. М.

58742. **Увеличение производительности при отделке металлов.** Холс (Improving productivity in metal-finishing. Halls E. E.), Prod. Finishing, 1954, **7**, № 6, 74—80 (англ.)

Описаны методы обработки металлич. поверхности и их контроль. М. М.

58743. **Об успешном применении электрополировки в промышленности.** Мондон (Some successful applications of electrolytic polishing in industry. Mondon R.), Sheet Metal Inds, 1955, **32**, № 344, 923—931, 934 (англ.)

Рассматривается влияние электрополировки на механич. свойства (сопротивление трению, напряжения, усталость и т. п.) и коррозионную стойкость металлов и обсуждаются некоторые случаи ее применения для поверхностной отделки и для обработки деталей в металлургич. и машиностроительной пром-сти. З. С.

58744. **Регенерация электролита для электрополировки стали. I. Регенерация хрома.** Жак, Соха (Regeneracja elektrolitu do polerowania elektrolitycznego stali węglowych. Część. I. Utlenianie chromu. Żak Tadeusz, Socha Jan), Prace Inst. mech., 1954, **4**, № 12, 11—19 (польск.; рез. русс., англ.)

Описаны процессы анодного окисления хрома в 12,5%-ной H_2SO_4 и в смеси 12,5%-ной H_2SO_4—65%-ной H_3PO_4 и катодного восстановления Cr в смеси 12,5%-ной H_2SO_4—65%-ной H_3PO_4. Обнаружено тормозящее действие H_3PO_4 в процессе анодного окисления Cr. Предложен оптимальный режим для регенерации Cr в электролите для электрич. полировки углеродистой стали. $D_а = 9$ *а/дм²*, $D_к = 200$ *а/дм²*, т-ра 100°. М. М.

58745. **О научных основах процессов электроосаждения покрытий.** Дю-Роз (Plating... art or science? Du Rose A. H.), Plating, 1956, **43**, № 2, 239—243 (англ.)

Обсуждается вопрос о научной основе процессов получения электролитич. металлич. покрытий на практике и приводятся примеры, показывающие, что вследствие недостаточного знания основ, определяющих процессы электроосаждения и невоспроизводимости результатов, процесс электроосаждения часто является «искусством» мастеров. З. С.

58746. **Новый способ обработки поверхности алюминия.** Поллинг, Чарлсби (A new surface finishing process for aluminium. Polling J. J., Charlesby A.), Prod. Finish., 1955, **8**, № 4, 50—55 (англ.)

Описан способ обработки поверхности Al, обеспечивающий образование блестящей, коррозионностойкой поверхности, получение большого разнообразия цветов красивой и точно воспроизводимой окраски. Способ заключается в травлении Al при комнатной т-ре в водн. р-ре (в вес. %): HF 15, HCl 45, HNO_3 15, H_2O 25, время 2—3 сек., после чего проводится анодирование с образованием твердой беспористой окисной пленки весьма равномерной толщины. Анодирование Al, Zr, Ta может проводиться в разб. водн. р-ре бората или тартрата аммония. Получается декоративная блестящая пленка, стойкая против коррозии благодаря беспористости, имеющая малую толщину ($\sim 10^{-5}$ *см*) и поэтому нестойкая к истиранию и износу. Этот способ не требует Al высокой чистоты, можно применять торговые сорта. Стоимость, по предварительным данным, на 20% выше, чем при обычно применяемых методах. Я. Л.

58747. **Обработка поверхности по способу «Ematal».** Хюбнер (Ematal. Hübner W. W. G.), Aluminium (Düsseldorf), 1954, **30**, № 7, 283—284 (нем.)

Эматалирование — процесс анодирования Al и его сплавов в водн. р-ре состава (в *г/л*): H_3BO_3 8, $H_2C_2O_4$ 1,2, лимонная к-та 1, $K_4Ti(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O$ 40, причем детали теряют металлич. вид, так как образующаяся матовая пленка непрозрачна и похожа на эмаль. Т-ра р-ра 55°; $D_а = 3$ *а/дм²*, начальное напряжение 60 *в*, которое через 10 мин. увеличивается до 120 *в*. Продолжительность обработки зависит от применяемого сплава и колеблется между 30—60 мин., pH электролита поддерживается в пределах 1,5—2 с помощью добавки $C_2O_4H_2$. После оксидирования детали обрабатываются в холодной HNO_3 и окрашиваются обычным способом. Я. М.

58748. **Об электроосаждении металлов.** Штемпфель (Généralités sur les dépots électrolytiques des métaux. Stempfel G. E.), Bull. Soc. franc., électriciens, 1956, **6**, № 61, 57—72 (франц.)

Рассматриваются общие понятия процесса электроосаждения металлов из р-ров их солей и способы электроосаждения некоторых металлов и их сплавов, а также свойства и применение этих осадков. З. С.

58749. **Электроосаждение некоторых необычных металлов из неводных сред.** Бреннер (Electrodeposition of some of the less common metals from nonaqueous media. Brenner Abner), Rec. Chem. Progr., 1955, **16**, № 4, 240—269 (англ.)

Обсуждаются особенности процесса электроосаждения из расплавленных и органич. сред ряда металлов, не осаждающихся из водн. р-ров, в частности вопросы методич. характера, и проблемы этого направления. Рассматриваются результаты исследования процессов электроосаждения Ti, Zr, Mo и W из расплавов и причины неудач осаждения их из неводн. р-ров. Приводятся некоторые результаты успешного исследования электроосаждения Al из органич. сред (гидрида Al) и сообщается о невозможности осаждения других металлов из аналогичных р-ров. Приводятся также некоторые результаты работы секции электроосаждения Национального бюро стандартов по электроосаждению из органич. р-ров, в частности в вопросе выбора природы органич. соединений. Библ. 50 назв. З. С.

58750. **Практическая рассеивающая способность.** Молер (Practical throwing power. Mohler J. B.), Metal Finishing, 1956, **54**, № 1, 53—55 (англ.)

Рассматривается рассеивающая способность различных электролитов при электроосаждении металлов, зависимость ее от различных факторов и методы ее измерения и улучшения. З. С.

58751. **Гальванические осадки цветных металлов.** Штрейбель (Galvanische Buntmetallniederschläge. Streubel Curt), Monatsschr. Feinmech. und Optik., 1954, **71**, № 6, 148—149 (нем.)

Описано нанесение гальванич. покрытий меди, латуни и бронзы на различные металлы с декоративной целью, с целью нанесения подслоя для осадков других металлов, а также получения форм, применяемых в гальванопластике. К. Ц.

58752. **Меднение из борфтористых электролитов.** Карлсон, Стрёйк (Fluoborate copper plating Carlson A. E., Struyk Clifford), Metal Finish. Guidebook — Directory, 1956, 24.

Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 287—288 (англ.)

Из борфтористых электролитов получаются гладкие, легко полирующиеся осадки Cu. Р-р, содержащий 45 вес.% $Cu(BF_4)_2$, разбавляется до необходимой конц-ции (224—448 *г/л*). H_2O не должна содержать хлоридов; pH (∼0,8—1,4) измеряется колориметрически и регулируется добавкой HF или $CuCO_3$. Т-ра 25—50°, напряжение 3—12 *в*, $D_к$ = 7,5—25 *а/дм*², перемешивание воздухом, механич. либо вовсе отсутствует. Аноды — прокатанные или электролитные, отношения $S_а : S_к$ = =1: 1. Анодный и катодный выхода по току равны 100%. Наличие органич. примесей в ванне приводит к хрупкости или потемнению осадков. В случае получения толстых гладких осадков аноды необходимо помещать в чехлы (так как образуются небольшие кол-ва шлама). Ванна загружается бакелитом или твердой резиной. Свинец и дурирон применять не рекомендуется, так как они легко растворяются в этом электролите. Л. П.

58753. **Некоторые практические замечания к родированию.**—(Einige praktische Betrachtungen zur Rhodinierung.—), Technica, 1955, 4, № 20, 997—1001 (нем.)

Описаны физ.-хим. свойства Rh-покрытий, области их применения, методы приготовления электролитов и подготовки поверхности перед покрытием. Перечислены основные пороки, наблюдаемые при родировании, их причины и методы устранения. Рассматривается влияние примесей Pb, Zn Bi, Sn, Ni, Fe на качество осадка и указываются их допустимые конц-ии. Я. М.

58754. **Сглаживание в растворах блестящего никелирования. Лангфорд** (Levelling in bright nickel plating solutions. Langford K. E.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, **9**, № 2, 39—43, 48 (англ.)

Изучено влияние различных органич. соединений в качестве сглаживающих добавок при электроосаждении блестящего Ni. Состав электролита, к которому добавлялось сглаживающее в-во, следующий (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 250, NaCl 25, H_3BO_3 40 и 50%-ная смесь сахарина (*о*-бензоилсульфамида) и *р*-толуолсульфамида в кол-ве от 3 *г/л* до насыщения, pH 4,5, т-ра 50°, D = =3*а/дм*². Исследовались простые гетероциклич. соединения (I) и их четвертичные алкильные производные (II). Показано, что из I наилучшее сглаживание Ni-осадков вызывают соединения с двойной кольцевой структурой — хинолин, хинальдин и 2,2-бипиридин. Пиридин и пиколин с одним кольцом в молекуле оказывают малое сглаживающее действие, а акридин с тройной кольцевой структурой не вызывает сглаживающего эффекта. В присутствии II Ni-осадки получаются более равномерные, без пятен, и электролит обладает лучшей рассеивающей способностью, чем в присутствии I.

При рабочем pH эти вещества (II), устойчивее в Ni-электролите. Хорошее сглаживающее действие вызывают иодистые соединения производных метилхинолина, метилхинальдина и метилпиколина. Показано, что с введением в электролиты блестящего никелирования, содержащие сглаживающую добавку, смачивающих в-в (Na-радикал $C_{12}H_{25}$-сульфат или продукт конденсации олеиновой к-ты и метиламиноэтилсульфоновой к-ты $C_2H_7O_3NS$) в кол-ве 0,4 *г/л* осаждение происходит более равномерно, улучшается кроющая способность, особенно при низких D, и увеличивается блеск. Кроме того, уменьшается хрупкость осадков. Блескообразующие и сглаживающие добавки увеличивают твердость Ni-осадков, а смачивающие в-ва уменьшают. Последнее авторы связывают с уменьшением поверхностного натяжения р-ра, а не с хим. действием смачивающих в-в или их включением в осадок. З. С.

58755. **Значение твердого хромирования в инструментальном производстве. Морисс е** (Die Bedeutung des Hartverchromens im Werkzeugbau. Morisset P.), Techn. Rundschau, 1955, **48**, № 5, 21,23, 25 (нем.)

Рассматриваются свойства (механич., коррозионные и термич.) твердых Cr-покрытий, способ их получения и особенности твердого хромирования различных изделий инструментальной пром-сти. З. С.

58756. **Из практики твердого хромирования.**—(Aus der Praxis des Hartverchromens.—), Technica (Suisse), 1956, **5**, № 4, 159—162 (нем.)

58757. **Хромирование ракетных моторов** (Chromium plating rocket motors.—), Steel, 1956, **138**, № 3, 74 (англ.)

58758. **Лужение из борфтористых электролитов. Карлсон, Стрёйк** (Tin plating from the fluoborate bath. Carlson A. E., Struyk Clifford), Metal Finish. Guidebock-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 358—359 (англ.)

При лужении из борфтористых электролитов достигается высокая скорость осаждения металла. При комнатной т-ре в широком интервале D получаются мелкокристаллич. гладкие осадки Sn белого цвета. Состав ванны (в *г/л*): $Sn(BF_4)_2$ 200; Sn (металлич.) 81; HBF_4 (своб.) 50; H_3BO_3 (своб.); β-нафтол 1 и клей (костяной) 6; pH 0,2 или менее, т-ра 20—40°, $D_к$= 25 *а/дм*² при 20° и 42,5 *а/дм*² при 40°, напряжение на ванне 1—3 *в*. Анодный и катодный выхода по току равны 100%, рассеивающая способность ванны высокая. При механич. перемешивании можно достичь более высоких D, воздушное перемешивание не рекомендуется. Аноды — литые из чистого Sn, отношение $S_а : S_k = 2 : 1$. Л. П.

58759. **Электролитическое свинцевание в щелочных растворах. Кудрявцев Н. Т., Солохина В. Г., Матлис Я. В.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 236—241

Исследовано влияние на качество Pb осадков, катодную, анодную поляризацию и выход по току добавок солей металлов Sn, Hg, Cu, Zn, Al, Sb, окислителей K_2CrO_4, $KMgO_4$, KNO_3, $KClO_4$, H_2O_2 и глицерина. Влияние добавок исследовалось в разб. по Pb щел. электролитах исходного состава: Pb (в виде K_2PbO_2) 0,23 н.+3,4 н. $KOH_{общ.}$ +0,2 н. K_2CO_3. Электролит готовился анодным растворением Pb в KOH. Во всех случаях на катоде легко образуются рыхлые осадки в виде лепестковых дендритов как при повышенных, так и при низких D независимо от т-ры и перемешивания электролита. Из примесей солей других металлов благоприятное влияние на качество осадков оказывает добавка Sn^{4+} (0,3—1 *г/л*) и Hg (1—2 *г/л*). Катодная поляризация выражается небольшой величиной 10—30 *мв* и имеет несколько своеобразный характер. Добавка 30—80 *мл/л* глицерина значительно повышает растворимость Pb в KOH, позволяя получить более конц. электролиты с содержанием Pb — до 1 н. При этом значительно увеличивается интервал D, при которых можно получить плотные осадки толщиной до 1200 μ на латунном катоде, особенно при повышенной т-ре и перемешивании электролита. Выходы по току как на катоде, так и на аноде в перемешиваемом электролите с глицерином при повышенных конц-иях Pb близки к теоретич. На основе проведенной работы рекомендуются следующие условия электролиза: состав электролита 0,8—1 н. Pb в виде плюмбита и глицерата), 3,5—4,5 н. KOH или NaOH (общее содержание), 50—65 *мл/л* глицерина; т-ра электролита 20—60°, $D_к$ без перемешивания при т-ре 18—23° от 0,5 до 1 *а/дм*², при 60° от 0,5 до 1,5 *а/дм*², при электролизе с перемешиванием сжатым воздухом $D_к$ может быть увеличено до 3—5 *а/дм*². Я. М.

58760. Осаждение латуни из бесцианистых щелочных растворов. Рай, Удупа, Дей (Brass plating from cyanide-free alkaline solutions. Ray S. K., Udupa H. V. K., Dey B. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B-C) **14,** № 12, B652—B655 (англ.)

Изучено влияние *D* на состав латунных осадков при лектроосаждении из щел. р-ров $CuSO_4$ в глицерине и Na-цинката, содержащих различные конц-ии Cu и Zn. Показано, что с увеличением *D* содержание Cu в осадке уменьшается и что для каждого р-ра имеется оптимальная *D*, выше которой состав латуни уже существенно не меняется. Показано, что состав латуни меняется с изменением абс. конц-ии ионов Cu и Zn в р-ре, хотя соотношение их сохраняется постоянным. При каждой *D* содержание Cu в осадке проходит через максимум при увеличении содержания Cu в р-ре, что также подтверждает влияние ионной конц-ии Cu на состав сплава. Показано, что при соответствующей кон-ции Cu и Zn в р-ре и оптимальной *D* из щел. бесцианистых р-ров можно в промышленных условиях получить латунь, содержащую 70% Cu и 30% Zn. З. С.

58761. Новый способ местного гальванического покрытия деталей. Игошин Г. В., Технол. трансп. машиностроения, 1956, № 1, 36—38

Для местного нанесения Ni-покрытия, напр. при исправлении дефектов, применяется приспособление, состоящее из стеклянной или целлулоидной трубки, в нижний открытый конец которой помещается тампон из ваты, войлока или другого мягкого и пористого материала толщиной 15—20 *мм*. Вплотную к этому тампону в трубку вставлен Ni-стержень, являющийся анодом. Через верхний конец в трубку непрерывно приливается электролит. При напряжении 4—5 *в* скорость осаждения равна 1,5—2 μ/мин. Для нанесения точечных покрытий нижнее отверстие трубки сужают соответственно размеру наносимой точки. С. К.

58762. Нанесение гальванопокрытий и пайка изделий. Уиттакер (Electroplating and soldering as allied processes. Whittaker Alan), Mech. World and Engng Rec., 1954, **134,** № 3414, 26—28 (англ.)

58763. Испытания автомата для гальванических покрытий.—(Probelauf eines Vollautomaten für die Galvanotechnik.—), Metalloberfläche, 1955, **9,** № 6, A95—A96 (нем.)

Описан автомат фирмы Blasberg для гальванич. меднения, блестящего никелирования и блестящего хромирования деталей автомашин, испытанный в марте 1955 г. Автомат отличается тем, что подъем рам осуществляется без цепей с помощью шести масляных гидравлич. цилиндров с электромагнитным управлением. Длина автомата 40 *м*, ширина, измеряемая над ваннами, 3,9 *м*, высота при поднятии рам 4 *м*, вес ~265 *т*. Блестящее никелирвание осуществляется в ваннах емк. 41 000 *л*, в которых аноды заключены в диафрагмы, что исключает возможность попадания анодного шлама в катодное пространство. Нагрев электролита осуществляется в отдельной емкости, куда электролит подается при фильтрации. Наряду с электролитич. обезжириванием (на аноде и катоде) предусмотрено эмульсионное обезжиривание и затем обезжиривание с помощью распыления. Автомат обеспечивает следующие толщины покрытий (в μ): Cu 1, Ni 35, Cr 0,5; контроль т-ры, *D*, скорости движения рам и управление автоматизированы. Питание током осуществляется с помощью выпрямителей с масляным охлаждением и общей силой тока 25 000 *а*, из них на ванны никелирования подается 15 000 *а* при напряжении 10 *в*, а на хромирование — 5 000 *а*. Автомат имеет две фильтрующие установки для никелевого электролита с производительностью 5000 *л/час*, а также установку для его регенерации. Я. М.

58764. Определение толщин покрытия. Унтербек (Schichtdickenbestimmung. Unterbeck Kurt), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46,** № 11, 498—503 (нем.)

Описаны различные способы определения толщин различных покрытий (весовой, капельный, струйный) и приводятся реактивы и условия для их опредления для ряда толщин осадков металлов: Zn, Cr, Ni — Cu, Cd, Ag, Ni, Cu, Zn, Sn. Ю. Ц.

58765. Вопросы электрохимии расплавленных солей в цветной металлургии. Делимарский Ю. К. (Питания електрохімії розплавлених солей в кольоровій металлургії. Делімарський Ю. К.), Вісник АН УРСР, 1955, № 5, 36—39 (укр.)

Автор указывает на необходимость расширения теоретич. и прикладных исследований в области электролиза расплавленных солей. О. К.

58766. Некоторые проблемы образования угольной пены на анодах Сёдерберга алюминиевых ванн. Ромвальтер (A szénhabképződés néhány kérdése az alumíniumkohók Söderberg-anódjainál. Romwalter Alfréd), Kohász. lapok, 1955, **10,** № 12, 523—526 (венг.)

58767. Электролитическое получение молибдена.—(Electrolytic preparation of molybdenum.—), Metal Ind., 1954, **85,** № 14, 289—290 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 26791.

58768 П. Пористый материал, пригодный для аккумуляторных сепараторов. Бейти (Porous material useful in battery separators. Baty Joseph A.). Канад. пат. 515351, 9.08.55

Пористый материал состоит из SiO_2-геля, смешанного с полистиролом, древесной мукой и малым кол-вом углекислой соли щел.-зем. металла. В другом варианте пористый силикагель наносится на стекловолокно, термопластик служит связующим и наполнителем. Дается схема приготовления таких сепараторов. Б. Г.

58769 П. Производство аккумуляторов. Мак-Фарлан (Manufacture of storage batteries. McFarlane Thomas P.) [National Lead Co.). Канад. пат. 515764, 16.08.55

Активная масса положительных пластин свинцово-кислого аккумулятора состоит в основном из PbO_2 и содержит небольшое кол-во 2-этилгексановой к-ты и ее Pb-, Na- и K-солей. Активная масса может содержать 0,05—2% органич. соединения (насыщ. монокарбоновая алифатич. к-та, содержащая 4—16 атомов C, ненасыщ. монокарбоновая алифатич. к-та, содержащая 4—18 атомов C, или их Pb-, Na- и K-солей). М. М.

58770 П. Решетки для свинцовокислого аккумулятора (Lead-acid accumulator grid) [The Chloride Electrical Storage Co. Ltd]. Австрал. пат. 166491, 26.01.56

Сплав для решеток Pb-аккумулятора имеет состав (в %): Ca 0,03—0,1; Sn 1—2; Al 0,01—0,1; Pb — остальное. М. М.

58771 П. Способ эксплуатации электролизеров для разложения воды под давлением. Зданский (Verfahren zum Betrieb von druckfesten Wasser-Elektrolyseuren. Zdansky Ewald) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 935727, 24.11.55

Патентуется способ эксплуатации электролизеров для разложения воды под давлением, не менее чем в 3 раза превышающем давление насыщения электролита и до 50 *ати*, при т-ре 90—120°, заключающийся в том, что выходящие из электролизера газы охлаждаются в оросительной башне в противоточном контакте с непрерывно поступающей водой до т-ры ~20°, после чего давление газов редуцируется до рабочего давления в линии. При этом отпадает необходимость в дополнительной

промывке газов; за счет тепла газов нагревается питательная вода и уменьшается унос влаги из электролизера. Я. Л.

58772 П. **Метод и аппарат для электролитического окисления или восстановления** (Method and apparatus for electrolytic oxidation or reduction) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideaustalt vormals Roessler]. Австрал. пат. 166265, 22.12.55

Патентуется способ проведения р-ции электролитич. окисления и восстановления и электролизер, один из электродов которого представляет собой проволоку, помещенную в цилиндрич. диафрагму, причем внутренний диаметр диафрагмы $\leqslant 1$ *см*. Объемная *D* — по меньшей мере 500 *а/л*. С. К.

58773 П. **Разделение ионов амфотерных и неамфотерных металлов электролитическим путем. Бодамер** (Electrolytic process for the separation of ions of amphoteric and non-amphoteric metals. Bodamer George W.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2723229, 8.11.55

Патентуется процесс разделения ионов щел. металлов (Al или Zn) в водн. р-ре, содержащем оба вида ионов. Электролиз этого водн. р-ра проводится в электролизере, разделенном на три части. Анодное пространство, в котором находится водн. р-р, содержащий ионы водорода, отделено от промежуточного пространства диафрагмой из анионообменной смолы. Катодное пространство, в котором находится водн. р-р гидроокиси щел. металла, отделено от среднего пространства диафрагмой из катионообменной смолы. В промежуточном пространстве находится водн. р-р, содержащий ионы щел. и амфотерного металла. Л. П.

58774 П. **Процесс электрополировки нержавеющей стали и состав для этого. Гамбл** (Process and composition for electropolishing stainless iron and steel. Gamble Terry S.) [Shawinigan Chemicals Ltd]. Канад пат. 511264, 22.03.55

Электролит состоит из воды, H_2SO_4 и (или)H_3PO_3, и (или) их смеси и некоторого кол-ва гуминовой к-ты или соли щел. металла гуминовой к-ты, способствующих образованию блестящей поверхности. В качестве примера приводится два электролита состава (в вес.%): 1) H_2SO_4 35—70, H_2O 10—60, соль щел. металла гуминовой к-ты 0,2—40%; 2) H_3PO_4 40—80, H_2O 10—55, соль щел. металла гуминовой к-ты 0,2—25. В 1-м электролите часть H_2O (до 10%) может быть заменена метанолом. Л. П.

58775 П. **Процесс анодного окисления Al и его сплавов** (Perfectionnements relatifs au traitement anodique de l'aluminium et des alliages d'aluminium) [High Duty Alloys Ltd]. Франц. пат. 1081074, 15.12.54 [Rev. aluminium, 1956, **33**, № 228, 96 (франц.)]

Анодирование Al и его сплавов проводится в водн. р-ре H_2SO_4 (2,5—30 об.%), содержащем до 20 вес.% глицерина, глицерола, многоосновного спирта или триэтаноламина. Напряжение на ванне 18—25 *в*, т-ра от —5 до +20°. М. М.

58776 П. **Твердое износостойкое покрытие на алюминии и его сплавах. Берроуз** (Hard, abrasion-resistant coatings on aluminum and aluminum alloys. Burrows Charles F.) [The Glenn L. Martin Co.]. Канад. пат. 515055, 26.07.55

Патентуется способ получения твердого износостойкого покрытия на изделиях из Al и его сплавов путем анодирования их в электролите (Э), содержащем 5—70% H_2SO_4 при т-ре не выше 2—5°. Нижний предел т-ры — очка замерзания Э. Во время работы Э перемешивается. С. К.

58777 П. **Блескообразователи для гальванических ванн. Кутцельнигг** (Glanzzusatz für galvanische Bäder. Kutzelnigg Artur) [Dr. Hesse & Cie Spezialfabrik für Galvanotechnik]. Пат. ФРГ 933843, 6.10.55

В ванны для нанесения гальванич. покрытий из Cu, ее сплавов, Zn, Cd и Fe добавляют поливиниламин или поливинилпирролидон в качестве блескообразователя в конц-ии от 20 *мг/л* до 1 *г/л*. Можно добавлять соединения поливинила. Л. П.

58778 П. **Способ и электролит для электролитического покрытия металлических и электропроводных неметаллических предметов слоем сильно блестящего серебра. Остерхаут, Кранcберг** (Bad und Verfahren zum elektrolytischen überziehen von Metall- oder leitend gemachten Nichtmetallgegenständen mit einer hochglänzenden Silberschicht. Oosterhout Hendrikus Andreas van, Cransberg Rolf) [N. V. Metallic Industry]. Пат. ФРГ 937211, 29.12.55

Способ электроосаждения блестящих Ag-покрытий на металлич. и неметаллич. проводящие предметы отличается тем, что щел. цианистый электролит содержит, кроме поверхностноактивных в-в, добавку эфира изотиоцианистой или тиоцианистой к-ты и спирта или фенола, напр. аллилизотиоцианат, в кол-ве от 0,02 до 0,5 *г/л*. *D* — до 2 *а/дм²*. Ag-покрытия имеют очень высокий блеск и низкую твердость. З. С.

58779 П. **Способ получения алюминиевых изделий электроосаждением. Шикнер** (Alluminum coating. Schickner William C.) [The Battelle Development Corp.]. Пат. США 2728718, 27.12.55

Состоит в том, что электропроводящая основа желаемой формы, являясь катодом, погружается в ванну, содержащую р-р плава галогенида Al и четвертичной N-соли в ароматич. углеводороде. При пропускании эл. тока между Al-анодом и катодом получается покрытие, которое затем отделяется от основы в виде изделия. М. М.

58780 П. **Метод электроосаждения Ni на Mg и его сплавы. Де-Лонг** (Method of producing an electroplate of nickel on magnesium and the magnesium—base alloys. De Long Herbert K.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2728720, 27.12.55

Метод получения мягких и ковких гальванич. осадков Ni на изделиях из Mg или его сплавах включает активирование последних в разб. подкисленном водн. р-ре фторида из числа HF, NH_4HF_2, $NaHF_2$, KHF_2, промывку водой и никелирование в водн. р-ре, содержащем NiF_2 и HF. pH р-ра изменяется от 1 до 3. Р-р содержит 10—50 *г/л* соединения многоосновной органич. к-ты (щавелевая или винная) или соль щел.-зем. металла этих к-т. Л. П.

58781 П. **Хромирование. Вейнер, Кутцельнигг** (Tetrachromatbad zur galvanischen Abscheidung von Chromüberzügen. Weiner Robert, Kutzelnigg Artur) [Dr. Hesse & Cie]. Пат. ФРГ 933906, 6.10.55

В целях предотвращения растрескивания толстых гальванич. осадков хрома патентуется добавка вольфраматов (0,01—10 *г/л*) и солей Mg (0,5—10 *г/л* Mg) в ванну хромирования. Напр., ванна имеет состав (в *г/л*): CrO_3 250, Na_2O 42, MgO 6, Na_2WO_4 0,02, глюкоза 0,8, H_2SO_4 0,8. Хромирование ведется при 20°, $D_к$ 50 *а/дм²*, выход по току 35,6% при 27° и 21,8% при 37°. В результате этого получаются твердые, хорошо полируемые толстые осадки. Л. П.

58782 П. **Обработка свинца, содержащего натрий или калий** (Treatment of lead containing sodium or potassium) [The Broken Hill Associated Smelters Prop. Ltd]. Австрал. пат. 165759, 10.11.55

Метод удаления K или Na из Pb состоит в электролизе расплава гидроокиси щел. металла с использованием расплава сплава Pb (анод) и расплавленного Pb (катод).

Щел. металл переходит в электролит из анода и осаждается на катоде. М. М.

58783 П. Очистка четыреххлористого титана. Алперт, Салливан (Purification of titanium tetrachloride. Alpert Marshall B., Sullivan William F.) [National Lead. Co.]. Пат. США 2712523, 5.07.55

Метод очистки $TiCl_4$ заключается в пропускании его через электролизер, в котором подвергается электролизу расплав хлорида щел. металла. Загрязненный $TiCl_4$ вводится вблизи катода; очищ. продукт образуется в анодном пространстве. Аноды нерастворимые; $D_а \leqslant 5$ *а/см²*; $D_к = 0{,}1$—0 5 *а/см²*. На каждый моль $TiCl_4$ затрачивается 1,1—1,6 фарадея тока. О. К.

58784 П. Способ удаления олова с меди. Баук (Stripping tin from copper. Bauch Fredrick) [General Motors Corp.]. Пат. США 2721119, 18.10.55

Способ удаления Sn с металла, состоящего в основном из Cu, при наличии слоя органич. в-ва на Sn состоит в обработке изделия в разб. р-ре H_2SO_4, содержащей 28—56 *г/л* Cu-ионов, на время, достаточное для удаления Sn, после чего изделия обрабатывают в р-ре для блестящего травления ($HNO_3 + H_2SO_4$). М. М.

См. также: Источники тока 57637, 57639. Электроосаждение металлов 57647—57649, 57680, 58454. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 58578, 57580.

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

58785. Научные учреждения Чехословакии, работающие в области химии и технологии силикатов. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Стекло и керамика, 1956, № 3, 25—28

Описываются основные н.-и. учреждения Чехословакии, работающие в области силикатов, указывается направленность их тематики. Рассматривается применяемая методика исследования и приводятся данные о новых разработках в этой области. Г. М.

58786. Конференция работников силикатной промышленности в Берлине. Вейсс (A berlini szilikátkonferencia. Weiss G.), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 327—328 (венг.)

58787. Исправление к статье: «Сравнение применяемых научно-исследовательским институтом французского керамического общества методов оценки гранулометрии керамических материалов». — (Erratum. —), Ind. céram., 1954, № 458, 280 (франц.) К РЖХим, 1955, 49511. Указана опечатка к ф-ле закона Стокса. Н. С.

58788. О стабильности двух кристаллических форм кварца. Радлсден (On the stability of two crystal forms of silica. Ruddlesden S. N.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 1, 32—39 (англ.)

На основании анализа электростатич. энергии решетки тридимита и кристобалита предлагается объяснение, почему в результате расстекловывания возникает кристобалит, хотя тридимит более стабилен. Н. П.

58789. Ортосиликат—окись железа как часть системы CaO—«FeO»—SiO_2. Аллен, Сноу (The orthosilicate —iron oxide portion of the system CaO—«FeO»—SiO_2. Allen W. C., Snow R. B.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 8, 264—280 (англ.)

Изучен участок диаграммы равновесия фаз для поверхности ликвидуса части системы CaO —«FeO»— SiO_2, ограниченной файялитом, дикальциевым силикатом, вюститом и известью. Смеси составляли из оксалата Fe, карбоната Ca и SiO_2. Гомогенизация образцов достигалась двух- или трехкратным сплавлением смесей исходных в-в в стехиометрич. отношениях в железных тиглях высокой чистоты в платиновой печи в атмосфере азота (в отдельных случаях — в атмосфере CO/CO_2 или $CO/CO_2/N_2$). Для определения т-р кристаллизации фаз образец нагревали до плавления и охлаждали до необходимой т-ры, при которой выдерживали от 1/4 до 144 час., а затем закаливали в 15%-ном водн. р-ре изопропилового спирта. Определение фаз производили с помощью микроскопа в проходящем и отраженном свете, рентгенографич. и хим. анализа. Построены разрезы, образованные вюститом, с одной стороны, и дикальциевым силикатом, железистым монтичеллитом, файялитом и известью, с другой. Определены границы первичных полей устойчивости оливинового твердого р-ра, модификации двухкальциевого силиката с параллельным двойникованием ($\parallel$ — Ca_2SiO_4) трехкальциевого силиката, извести и известково-вюститного твердого р-ра; значительную часть диаграммы занимают поля вюстита и ортосиликата кальция. Показано, что до 10% FeO может входить в твердый р-р с CaO и до 28% CaO — в твердый р-р с вюститом. В системе установлено пять тройных перитектич. точек; тройные эвтектики отсутствуют. И. Б.

58790. Исследование реакций между аморфными SiO_2 и Al_2O_3. Хорте, Вигман (Untersuchungen über die Reaktionen zwischen amorphem SiO_2 und Al_2O_3. Horte Carl-Heinz, Wiegmann Joachim), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 1,9—10 (нем.)

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в рентгенографич. была изучена р-ция взаимодействия аморфных SiO_2 и Al_2O_3 при 980—1010°. Гели с различным соотношением $SiO_2 : Al_2O_3 = M$ (от 3,5 до 0,31) получали путем совместного гидролиза $SiCl_4$ и $AlCl_3$ в аммиачной воде с последующей отмывкой NH_4Cl. После высушивания при 110° с гелей снимали кривые ДТА. Все гели показали экзотермич. эффект при 980—1010°. Максимум тепловыделения был обнаружен при M = 1. Рентгенограммы еще не прореагировавших смесей были типичны для аморфных в-в. После р-ции гели с $M > 1$ имели линии $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, а с $M < 1$ еще и линии γ-Al_2O_3. По положению максимума при M = 1 и по появлению при $M < 1$ линий γ-Al_2O_3 авторы заключили, что при 980—1010° образуется сначала силлиманит. Гели, полученные совместным разложением $SiCl_4$ и осаждением $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, дали при ДТА два максимума, что авторы объясняют кристаллографич. превращением γ-Al_2O_3. В. Т.

58791. Изучение э. д. с. в системах FeO—Al_2O_3 и MgO—Al_2O_3 и определение диффузии FeO в Al_2O_3 при т-рах до 1500°. Фишер (EMF-messungen in den Systemen FeO—Al_2O_3 und MgO—Al_2O_3 sowie Beobachtungen über die Diffusion von FeO in Al_2O_3 bei 1500° C. Fischer Wilhelm Anton), Silicates industr., 1955, **20**, № 6—7, 244—254 (нем.; рез. франц.)

Описан новый метод и прибор для измерения электрохим. потенциала между окислами различных металлов при высоких т-рах. Измерение э. д. с. осуществляется на спеченном при 1400° образце диам. 15, высотой 30 *мм*, у которого одна половина состоит из окисла A, а вторая —из смеси окислов A и B, взятых в различных соотношениях. В каждой половине образца симметрично относительно поверхности, разделяющей окислы, на расстоянии ~5 *мм* расположены пластинки величиной 10 *мм²* из Pt-фольги толщиной 0,1 *мм*, к которым приварены Pt—PtRh - термопары. Образец устанавливают на подставке внутри силиманитовой трубы диам. 70, длиной 1000 *мм* и все вместе помещают в печь Таммана. Трубу заполняют аргоном и печь нагревают до требуемой т-ры. После регулировки т-ры измеряют э. д. с. между пластинками. Были замерены э. д. с. между системами FeO—Al_2O_3 или MgO—

Al_2O_3, с одной, и Al_2O_3, с другой стороны, при т-рах до 1500°. Величины измеренного потенциала находятся в пределах 0—283 *мв*. Удалось установить зависимость между конц-ией FeO или MgO в Al_2O_3 и изменениями э. д. с. при изменении фазового состава этих двойных систем. На основании этих измерений, дополненных рентгенографич. анализом при высоких т-рах (до 1500°), откорректирована диаграмма состояния $FeO—Al_2O_3$ и подтверждена правильность диаграммы $MgO—Al_2O_3$ по Рэнкину-Мервину. Измерение э. д. с. представляет собой новый метод изучения двойных систем окислов металлов. При изучении диффузии при 1500° в течение 50 час. между Al_2O_3 и смесью, состоящей из 40% FeO и 60% Al_2O_3, были обнаружены изменения объема и структуры, соответствующие «эффекту Киркендаля», который до сих пор наблюдался лишь у металлов После нагрева в течение 50—100 час. в зоне диффузии на стороне образца, содержащей Al_2O_3, наблюдается сжатие, разрыхление структуры и окрашивание в темный цвет в результате взаимной миграции ионов Al и Fe. Константа диффузии Fe для исследованной смеси при 1500° составляет $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*. В. З.

58792. Структурные свойства системы (Ba, Ca, Sr) TiO_3 и их связь с некоторыми диэлектрическими характеристиками. Мак-Куорри (Structural behavior in the system (Ba, Ca, Sr) TiO_3 and its relation to certain dielectric characteristics. McQuarrie Malcolm), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 12, 444—449 (англ.)

В тройной системе определены границы существования твердых р-ров; при т-ре обжига 1430° между $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$ образуется двухфазная область, занимающая примерно полукруглую зону вдоль линии $BaTiO_3—CaTiO_3$ при содержании $\sim$20% $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, которая простирается внутрь системы до содержания $SrTiO_3$, равного $\sim$18%. При более низких т-рах обжига, даже при получении спеченных образцов, имеются признаки неполноты р-ции в твердом состоянии. Для некоторых составов также было показано, что т-ра обжига оказывает значительное влияние на их диэлектрич. свойства. При этом должно быть принято в расчет изменение пределов существования твердых р-ров с т-рой и влияние неполноты хим. р-ций в твердом состоянии. См. также РЖХим, 1956, 19997. А. Ч.

58793. Изучение системы глина—вода. II—4. Пластическая деформация глины с малой влажностью, соотношение между содержанием воды, прочностью на разрыв и модулем упругости. Сираки, Фукуура (粘土一水系の研究.II-4.ほとんど乾燥狀態における粘土の可塑性變形；及び含水量と曲げ強度ならびに彈性率との關係. 素木洋一，福浦雄飛），窯業協會誌，Екё кёкайси, J. Ceram Assoc., Japan, 1955, **63**, № 714, 527—532 (япон.; рез. англ.)

Дан метод определения прочности и упругости глиняных стержней, определено содержание влаги, при котором пластичное тело становится упругим. Не только прочность, но и упругость являются важными для поддержания глиняной массы при рабочих условиях. Обсуждаются теоретич. соотношения для текучести глиняной массы с малой влажностью. Сообщение II—3 см. РЖХим, 1956, 29749. В. Я.

58794. Изучение спекания и диффузии окиси цинка. Робертс, Хатчигс, Уилер (Sintering and diffusion studies of zinc oxide. Roberts J. P., Hutchings J., Wheeler C.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55**, № 1, 75—79, discuss. 79—81 (англ.)

Кратко сообщается об исследовании влияния кислорода на спекание ZnO и о факторах, влияющих на скорость самодиффузии Zn в поликристаллич. ZnO. Спекание производилось при 700° как в среде чистого O_2, так и в среде из смеси O_2 и Ar. Установлено, что при обычном давлении кислород благоприятствует спеканию. При более высоких т-рах ($\sim$1000°) наблюдалось замедляющее действие O_2. Предполагается, что ускоряющая или замедляющая роль O_2 связана с дефектами кристаллич. решетки ZnO. Диффузия изучалась с помощью радиоактивного Zn. Отмечается, что при 1290° диффузия в среде Ar идет легче, чем в среде O_2, и что при одной и той же т-ре и одном и том же давлении коэфф. диффузии изменяется от $0{,}43 \cdot 10^{-10}$ до $4{,}6 \cdot 10^{-10}$ *см² сек⁻¹*. С. Т.

58795. Использование дилатометрического и дифференциального термического анализа для управления процессами обжига. Леман, Гацке (Dilatometrie und Differentialthermoanalyse zur Beurteilung von Brennprozessen. Lehmann Hans, Gatzke Horst), Tonind.-Ztg, 1956, **80**, № 1-2, 7—9 (нем.)

Для контроля изменений керамич. материалов в процессе обжига разработан комплексный метод дилатометрич. и дифференциального термич. анализа, что позволяет получить совмещение на одном графике кривых расширения—сжатия, подъема т-ры печи и разницы т-р испытуемого и эталонного образцов. Образец диам. 25 и длиной 100 *мм* разрезают пополам; одну половину обжигают при 1200° и после обжига используют в качестве эталона; другая половина служит для испытаний. Регистрирующие приспособления одновременно отмечают т-ру печи, эталонного и испытуемого образца, разницу их т-р, расширение или усадку. Г. М.

58796. К вопросу о контроле песка. Дзингуудзи (サンドコントロールの一考察. 神宮寺正次），金屬，Киндзоку, Metals, 1953, № 11, 832—835 (япон.)

58797. Распространение ванадия в глинах. V. Адсорбция анионов ванадия гидратированными окислами. Хаммер (Occurrences of vanadium in clays—V. Adsorption of vanadium anions by hydrous oxides. Hammer A. J.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 3, 18—19, 32 (англ.)

Обзор работ по адсорбции V глинистыми минералами и, в частности, гидратированными Fe_2O_3 и Al_2O_3. Произведено определение содержания V_2O_5 в 5 глинах до и после удаления $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Установлено, что вместе с $Fe_2O_3 \cdot x\ H_2O$ удаляется 21,0—87,1% общего кол-ва V_2O_5. В настоящее время еще отсутствуют данные, позволяющие определить, с какими именно минералами глин связан остающийся V. Часть IV см. РЖХим, 1956, 36587. М. К.

58798. Обогащение каолинов и глин при помощи гидроциклона. Мейтина В. А., Стекло и керамика, 1956, № 2, 6—7

Описаны преимущества гидроциклона (Г) системы НИИстройкерамика размерами: верхний диам. 80 *мм*, высота 350 *мм*; пульпа из каолина подается в Г центробежным насосом с давл. 0,5 *атм*. В результате обработки каолина получается концентрат, содержащий 27—30% твердого в-ва и 0,4—0,9% фракций $> 88\mu$. Потери каолина с песком не $>$5—7%. Применение пептизаторов не требуется. Производительность Г 300—500 *кг/час*. Для промышленных условий рекомендуется установка ряда Г (мультициклоны). Я. П.

58799. Обработка глин и ее влияние на появление выцветов. Часть III, IV. Хартли (Clayworking practice and its effect efflorescence or scum. Part 3, 4. Hartley J. H.), Brit. Clayworker, 1955, **63**, № 753, 298—300; № 754, 326—328 (англ.)

III. Указана зависимость склонности к появлению выцветов на готовых изделиях от местоположения з-да (учитывается состав грунтовых вод, близость морского побережья, дельты реки, испытывающей морские приливы; близость промышленных и густозаселенных районов, повышающих засоренность воздуха), вылеживания глин и подготовленных масс (как фактора,

способствующего спеканию и уменьшающего площадь пор). Дан метод определения кол-ва растворимых солей в глинистом сырье и в готовых изделиях, рекомендовано связывание растворимых солей в нерастворимые соединения при добавлении соединений Ba; разобрана сравнительная активность $BaCO_3$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и BaF_2 и дана крит. оценка применяющихся методов смешения их с глиной.

IV. Разобрано влияние на склонность к образованию выцветов обработки масс электролитами, указаны преимущества использования солей Na и K и органич. солей по сравнению со свободными щелочами и минер. к-тами. Указана связь появления выцветов с содержанием в сырье «свободных солей» (которые переходят в р-р уже в пластичных массах или же легко отмываются), материалов, разлагающихся во время обжига (напр. $CaCO_3$, FeS_2), и коллоидальных частиц. Автор считает, что добавление соединений Ba устраняет выцветы, появляющиеся до обжига, но не действует на растворимые сульфаты, образующиеся при обжиге. Проведен обжиг до 1100° 6 кирпичных глин в атмосфере воздуха: воздуха и водяного пара (25%); воздуха и SO_2(0,5, 1,5 и 7,5%); воздуха, SO_2 и водяного пара. Установлено, что: в интервале 600—800° содержание растворимых солей возрастает, а при дальнейшем подъеме т-ры уменьшается; добавление водяного пара вызывает слабое понижение содержания растворимых солей; увеличение конц-ии SO_2 увеличивает сульфатацию изделий, причем особенно резкое возрастание наблюдается в интервале 0,5—1,5% SO_2; выдержка при высокой т-ре снижает содержание растворимых сульфатов; кроме того, благоприятно влияет низкое содержание SO_2 в печной атмосфере в начальный период обжига. Рассмотрены возможности появления выцветов при обжиге в печах, работающих на генераторном и городском газе. Часть II см. РЖХим, 1956, 40335. М. К.

58800. **Применение новых отечественных сырьевых материалов в керамической промышленности. Дьёрдь** (Új hazai nyersanyagok alkalmazása a finomkerámiai iparban. G y ö r g y I s t v á n), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 287—290 (венг.)

58801. **Сырье для высокочастотных изоляторов. М а т ь я ш о в е к и й** (Nagyfrekvenciás szigetelök nyersanyagai. M a t t y a s o v s z k y L á s z l ó), Építőanyag, 1955, **7**, № 1, 29—33 (венг).

58802. **Использование вулканического туфа в качестве строительного материала. Ю г о в и ч** (A vulkáni tufák mint építőkőzetek. J u g o v i c s L a j o s), Építőanyag, 1954, **6**, № 11, 399—407 (венг.)

58803. **Применение органических соединений в керамической промышленности. Д ж е р м а н** (Some applications of organic compounds in the ceramic industries. G e r m a n W. L.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 7, 399—412 (англ)

Рассмотрено применение различных органич. соединений для повышения прочности сырца, регулирования пористости изоляционных материалов, суспендирования молотых в-в, улучшения фильтровального полотна, стабилизации глинистых шликеров, а также декорирования изделий и формования. Дана рецептура. Библ. 24 назв. М. К.

58804. **Щелочьсодержащие горные породы Грузии для стекольной промышленности. Х а н а н а ш в и л и** (საქართველოს ტუტეშემცველი ქანების მინის მრეწველობაში გამოყენების საკითხისათვის. ხ ა ნ ა ნ ა შ ვ ი ლ ი მ. შ.). საქართველოს პოლიტექნიკური ინ-ტის შრომები, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5 (40), 98—101 (груз.; рез. русс.)

Рассматриваются щелочьсодержащие горные породы Грузии (трахиты, андезиты, цеолиты, анальцимы, базальты и др.). Эти сырьевые материалы могут быть использованы в произ-ве стекла (бутылок, банок и др.) для частичной замены дефицитной соды и сульфата. Использование местных щелочьсодержащих горных пород в стекольном произ-ве имеет важное значение для Грузии и тех республик, которые привозят щелочи из отдаленных районов. И. М.

58805. **Расщепление индийского вермикулита. П а т в а р д х а н, Р а о** (Exfoliation of Indian vermiculite. P a t w a r d h a n N. K., R a o K. R.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 5, 48—54 (англ.)

Вермикулит представляет собой агрегат водн. пластинчатых минералов магнезиальных алюмосиликатов примерного состава $22MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 22SiO_2 \cdot 40H_2O$, который при нагревании расслаивается от выделяющихся паров воды и значительно увеличивается в объеме. Расщепленный продукт весьма легок и является прекрасным изолирующим материалом для тепла и звука, огне- и химически стойким. Майсорский вермикулит перед расщеплением подвергали промывке, разделению на фракции от 10 до +0,15 *мм*, а затем расщеплению как нагреванием в пределах 300—1000°, так и холодным способом с помощью H_2O_2. Оптимальными условиями расщепления майсорского вермикулита оказалось нагревание его при 900° в течение ~60 сек. Холодный способ пока является менее продуктивным и более дорогим. С. Т.

58806. **История образования Международной комиссии по стеклу. Т е р н е р** (History of the international commission on glass. T u r n e r W. E. S.), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, 1, June, 5—9 (англ.)

58807. **Заседания Международной комиссии по стеклу в Берне, Париже и Англии. Д а д д и н г** (International commission meetings in Berne, Paris and England. D u d d i n g B. P.), Proc. Internat. Comm. Glass., 1954, 1, June, 10—14 (англ.)

58808. **Задачи инженерно-технических работников стекольной промышленности. Ш л и с** (Az üvegipar mérnökeinek és technikusainak feladatai a második ötéves tervben. S c h l i s z J e n ö), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 300—304 (венг.)

58809. **Стекольная промышленность Чехословакии. К н а п п** (A cseh üveg. K n a p p O s z k á r), Élet és tudomány, 1954, **9**, № 19, 586—590 (венг.)

58810. **Измерение вязкости стекломассы. К н а п п** (Üvegolvadékok viszkozitásának mérése. K n a p p O s z k á r), Építőanyag, 1955, **7**, № 1, 37—40 (венг.)

58811. **Способы контроля качества производства стеклянной посуды. К н а п п** (Az üvegedénygyártás minőségellenőrzés módjai. K n a p p O s z k á r), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 311—317 (венг.)

58812. **Количественный контроль отжига стеклянных изделий в полярископе с помощью эталона разности хода. И н д е н б о м В. Л.**, Стекло и керамика, 1956, № 3, 4—7

Описан эталон разности хода в виде ступенчатого целлулоидного клина. Отдельные пластинки эталона изготовлены из целлулоидной пленки, анизотропия которой характеризуется большим постоянством на различных участках. Требуемая разность хода достигается склеиванием двух или нескольких пленок. В одинарной пленке разность хода составляет обычно 3—10 *мμ*. Пленки монтируются между двумя пластинками стекла и применяются для контроля отжига стеклянных изделий. Изложен порядок определения степени отжига стеклянных изделий с помощью указанного эталона. Н. П.

58813. **Кольцевая проба и измерение плотности как методы контроля продукции в стекольной промышленности. Х ю б ш е р** (Ringschnittprobe und Dichtemessung als Kontrollverfahren in der Glasproduktion. H ü b s c h e r M a r t i n), Silikattechnik, 1954, **5**, № 5, 195—201 (нем.)

58814. **Изменение электрических свойств стекол простого состава при замене PbO на BaO. Шумицкая Л. Ф.**, Информ.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955, № 3, 21—38

Исследовано изменение уд. объемного сопротивления ρ и диэлектрич. потерь $tg\delta$ стекол при замене в них PbO на BaO. Установлено, что замена PbO на BaO во всех случаях увеличивает ρ, причем наиболее резкое возрастание наблюдается в пределах молекулярных соотношений BaO : PbO = 0,25 : 0,75. Этому же соотношению соответствует минимум в значении $tg\delta$ (частота 6 *Мгц*, $t°$ 20°). Показано, что все исследованные стекла имеют прямолинейную зависимость величины $\lg\rho - 1/T$ в интервале 200—450°. Нейтрализационный эффект установлен только для силикатных и фосфатных стекол. У борных стекол наблюдается непрерывное возрастание объемного уд. сопротивления при переходе от натриевых к калиевым стеклам. Т-ра размягчения силикатных стекол при замене PbO на BaO непрерывно возрастает. Автор рекомендует для электровакуумных силикатных стекол соблюдать молекулярное соотношение PbO : BaO=3 : 1, что позволит улучшить диэлектрич. свойства при незначительном повышении температуры размягчения Н. П.

58815. **Влияние окислов мышьяка, содержащихся в стекле, на поведение его при повторной огневой обработке. Гречаник Л. А., Клебанов Д. Л.**, Информ.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955, № 3, 8—20

Описаны опыты, в результате которых установлено, что явление помутнения поверхности стекла, а иногда и ее потемнения, при огневой обработке в пламени паяльной горелки связано с содержанием в стекле окислов As. Помутнение является результатом образования на поверхности стекла множества мелких пузырей, а потемнение связано с выделением на поверхности кристаллич. соединений As. Помутнение и потемнение поверхности стекла усиливаются с увеличением содержания окислов As и удлинением времени огневой обработки стекла. Стекла, не содержащие As_2O_3 (а также Sb_2O_3 и Bi_2O_3), при огневой обработке не темнеют и не мутнеют. Помутнение и потемнение поверхности стекла, содержащего As_2O_3, зависят как от т-ры, так и от газовой среды. Для избежания помутнения и потемнения поверхности стекол рекомендуется подбирать оптимальную дозировку As_2O_3, применяемого для осветления стекломассы. Н. П.

58816. **Диэлектрические потери в некоторых стеклах и сходных с ними веществах при низких температурах. Волгер** (Pertes diélectriques de quelques verres et de substances similaires, mesurées aux basses températures. Volger J.), Bull. Inst. internat. froid, 1955, annexe № 2, 89—98 (франц.; рез. англ.)

Определялся тангенс диэлектрич. потерь в зависимости от т-ры (0—300°K), при частоте $f = 1000$ сек$^{-1}$, для стекол четырех составов и трех видов кварца. Установлено, что при т-ре $<100°$K появляется новый вид потерь — «деформационные потери», и высказываются соображения о связи этого явления со строением стекла. С. И.

58817. **Коричневая окраска стекол при осветлении аммонийными солями. Шиллинг, Франк** (Braunfärbung von Gläsern beim Läutern mit Ammoniumsalzen. Schilling Günter, Franck Hans Heinrich), Silikattechnik, 1956, **7**, № 2, 46—48 (нем.; рез. русс., англ.)

Для восстановления сульфата в щелочно-кальциевых силикатных стеклах можно вместо угля применять аммонийные соли; при этом в шихте не должны находиться нитраты, так как вследствие их окислительного действия не происходит образвание сульфидных хромофоров. Вызываемые сульфатом аммония окраски появляются лишь в определенных пределах составов стекол. Так, в натриево-кальциевых силикатных стеклах при 10% CaO эти пределы для SiO_2 составляют 53—62% и при 5% CaO—45—65%. Коричневая окраска стекол зависит не только в сильной степени от содержания щелочей, но также и от содержания CaO. При содержании CaO в чистых натриево-кальциевых стеклах в кол-ве$>$10% коричневая окраска не появляется. С. Т.

58818. **Хрусталь с желтоокрашенной поверхностью. Хшещик, Карх** (Kryształy powierzchniowo żółto barwione. Chrzeszczyk M., Karch Z.), Szkło i ceramika, 1956, **7**, № 1, 12—16 (польск.)

Темножелтое окрашивание хрусталя достигается обжигом при 540° изделий, покрытых краской в виде смеси AgCl и охры в отношении 1 : 2. Толщина окрашенного слоя достигает 0,5 *мм*, конц-ия Ag∼1%. С меньшим успехом могут быть применены также другие соединения Ag(Ag_2CO_3, Ag_2O, Ag_2S, $AgNO_3$) и металлич. Ag. Процесс окрашивания заключается в том, что ион Ag или окись, реагирующая с Na_2SiO_3 или с избытком кремнезема, диффундирует в поверхностный слой стекла, вызывая его окрашивание. Примеси, заключенные в стекле, действуют, как катализаторы процесса. Образование иона вызывается термической диссоциацией соединений Ag или окислением металлич. Ag. Е. С.

58819. **Новый тип цветных стекол.**—(New type of stained glass.—), Glass, 1956, **33**, № 1, 22—23 (англ.)

Дано описание приемов получения цветной мозаики для украшения дверей, окон и стен различных зданий. Н. П.

58820. **Процесс сенсибилизации, применяемый при серебрении стекла. Уэйн** (Sensitizing — a process used in silvering. Wein Samuel), Glass Ind., 1954, **35**, № 7, 367—370, 392 (англ.)

58821. **Производство листового стекла в Канаде.**— (Making sheet glass in Canada.—), Hardware and Metal, 1953, **65**, № 24, 24—25, 62, 64 (англ.)

58822. **Стеклянные волокна и ткани. Кристенсен** (Glasfibermaterialer med særligt henblik på glastekstiler. Christensen H.), Ingeniøren, 1955, **64**, № 32, 644—649 (дат.)

Описаны технология, свойства и применение стекловолокна и стеклоткани. К. Г.

58823. **О развитии производства стекловолокнистых материалов в малых странах. Бродерик** (Fibreglass is a valuable material for small countries. Broderick Eric L.), Mod. Manufact., 1955, **7**, № 2, 15—17 (англ.)

Приведены соображения об организации произ-ва армированных стеклопластиков в Новой Зеландии для изготовления пресс-форм, инструментов, панелей, кузовов автомашин и др. Показано преимущество стекловолокнистых материалов перед другими конструкционными материалами. С. И.

58824. **Текстильные изделия из стеклянных волокон. Шиб** (Textilien aus Glasfasern. Schieb Gustl), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 4, 71—72 (нем.)

Стеклянные волокна диам. 3 μ отличаются высокой прочностью на разрыв (∼30 000 *кг/см*^{2}) при удлинении 4—5%. Сырье для стекловолокна очень дешево и практически имеется в неограниченном кол-ве. Эти волокна окрашиваются конц. р-рами основных красителей. Предложены новые методы окрашивания этих волокон. Так, после травления солями цинка и магния стеклянные волокна окрашиваются основными красителями. Можно применить пигментное крашение, если волокна обработать при 100° в 1—7% р-ра солей тяжелых металлов (напр. ацетат свинца, нитрат серебра), затем р-р отжать и при той же т-ре обработать горячим р-ром хроматов, сульфидов или ферроциани-

дов. По другому способу, известному под названием «франколор», перед крашением стеклянные волокна пропитывают казеином, а затем ведут крашение или набивку. Предложено также вводить казеин в состав набивной краски. Опубликованы и другие способы крашения. П. Ч.

58825. Производство пряжи и ткани из стеклянного волокна. Манн (Fiberglas yarn and fabric production. Mann Otto), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 1, 49—50 (англ.)

В Канаде вырабатывается 4 вида стеклянной пряжи (СП) из волокна диам. ~6 μ, вытягиваемого одновременно в пряди из 204 элементарных волокон; СП обозначается номерами 900, 450, 225 и 150, что соответствует 180, 90, 45 и 30 *м/г*. Кратко описаны особенности процессов кручения, сновки и ткачества СП. Кручение СП не должно превышать 120—160 об/м и должно быть уравновешено немного повышенной правой круткой первичной нити и пониженной левой круткой нити в несколько сложений. Автоматич. ткацкий станок работает при 140—170 ударов в 1 мин. В текстильных цехах следует поддерживать относительную влажность 68—72%; в этих условиях СП рекомендуется выдерживать в течение 24 час. перед ее дальнейшей переработкой. Ткань упаковывается рулонами длиной ~90—450 *м* в жесткий гофрированный картон и деревянные ящики. С. И.

58826. Неорганическая волокнистая электроизоляция. Харриган (Inorganic fibrous insulations. Harrigan E. Q.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 8, 895, 942 (англ.)

Приведены краткие сведения о свойствах асбестовых и стеклянных волокнистых материалов, применяемых для изоляции электропроводов, эксплуатируемых при высоких т-рах. С. И.

58827. Стеклопластики. Хадсон-Дейвис (Glass reinforced plastics. Hudson Davies A.), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 188, 34n—38n (англ.)

Изложены данные о свойствах и областях применения стеклопластиков. Н. П.

58828. Термопан—теплоизолирующий материал из стекла.—(Thermopane—ein Isolierglaskörper.—), Hoch- und Tiefbau (München), 1953, **6**, № 11, 14—15 (нем.)

58829. Некоторые наблюдения за мошкой в стеклянных сосудах. Райт (Some observations on seeds in glass containers. Wright J. W.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 6, 63—65 (англ.)

На основе опытов установлено, что неразложившиеся сульфаты или сульфиты внутри расплавленного стекла являются главным источником мошки. Отмечается образование очень мелкой мошки во вращающейся ванне, питающей машину Оуэнса. Проводился качеств. и колич. анализ газов, присутствующих в стекле. В оптич. стекле были обнаружены SO_2 и CO_2, в янтарном стекле — преимущественно SO_2. После установки заградительных приспособлений в ванной печи для варки темнозеленого стекла конвекционные потоки стали выносить стекломассу с мошкой на поверхность, что очень благоприятно отразилось на удалении мошки. Установлено, что стекломасса, стекающая из печи по лотку во вращающуюся ванну, не содержит видимых пузырей на расстоянии ~30 *см* от ванны. Но когда стекломасса приводится в движение вращением ванны, в ней появляется очень много мелкой мошки, развивающейся затем в пузыри. При остановке ванны в изделиях появлялись легкие полосы. После повторного нагревания таких изделий на поверхности раздела янтарного окрашенного стекла и легко окрашенного слоя наблюдалось появление мошки. На поверхности стекла в зоне осветления был обнаружен сульфат Na, который, по мнению автора, был причиной появления полос в изделиях. Автор считает, что сульфаты, присутствующие в шихте в виде примесей (специально вводимые в шихту или образующиеся при взаимодействии стекломассы с газовой атмосферой печи), играют главную роль в образовании мошки. Появление мошки в изделиях при их повторном нагревании объясняется воздействием высокой т-ры на неразложившиеся сульфаты или сульфиты. В янтарном стекле, содержащем 0,01—0,03% сульфатов, а также углерод в качестве восстановителя, при перемешивании стекломассы легко идет хим. р-ция с выделением газов, что приводит к образованию мошки. А. Б.

58830. Изучение смачиваемости расплавленным стеклом различных металлических поверхностей. Преснов В. А., Ногина С. С., Информ.-техн. сб. Центр. н.-и. лабор. электротехн. стекла, 1955, № 3, 70—80

Наряду с соответствием термического расширения хорошая смачиваемость металла расплавленным стеклом является одним из важных факторов, определяющих пригодность его для спаивания со стеклом. Изучалось смачивание расплавленным стеклом окисленных металлич. поверхностей (Mo, Cu, Mn, Cr, Co, Ni, Ag и некоторых сплавов), а также чистых поверхностей металла (Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Pt). В 1-м случае, как правило, плавление стекла производилось при атмосферном давлении, во 2-м — в вакуумной печи при 10^{-5} *мм* рт. ст. Чистые (неокисленные) металлы, за исключением Pt, плохо смачиваются расплавленным стеклом. Хорошая смачиваемость Pt объясняется наличием на ней очень тонкой, но чрезвычайно устойчивой оксидной пленки. Окисленные металлы значительно лучше смачиваются расплавленными кислыми стеклами, причем смачиваемость тем лучше, чем более основными свойствами обладает окисел металла. Критерием смачиваемости металла расплавленным стеклом может служить отношение $П = (r^+_м)/(r^-_о)$, где $r^+_м$ — ионный радиус металла, $r^-_о$ — ионный радиус кислорода. Смачиваемость будет хорошей, если П будет равно ~0,65, и плохой, если 0,4>П>0,8. Для сплавов данная зависимость не проверялась В. Р.

58831. Режимы резания при токарной обточке и фрезеровании стекла. Федотов В. А., Стекло и керамика, 1956, № 3, 9—13

При исследовании применялись резцы из сплавов металлов марок ВК3 и ВК8. Обточка стекла производилась при скорости резания v, меняющейся от 10 до 240 *м/мин* и более. Наибольшая стойкость резца и лучшее качество обработанной поверхности стекла получено при $v = 100—140$ *м/мин*. При этом оказалось, что $v = 11{,}25\ T^{0{,}67}$, где T — стойкость резца в 1 мин. Для охлаждения стекла использовались следующие жидкости: вода, содовая вода, мыльная вода, эмульсол, скипидар и керосин. Наименьший износ резца при обточке стекла происходит при применении керосина, а наибольший — при пользовании водой. Дан режим фрезерования стекла с помощью цилиндрич. фрезы. П. Б.

58832. Химическая обработка стекла. Анастасова, Лесичков (Химическа обработка на стъклото. Анастасова И., Лесичков Вл.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 1, 30—32 (болг.)

Наряду с художественно-декоративными целями хим. обработка стекла применяется при изготовлении спец. стекол для электротехники, фототехники и др. Регулированием р-ции между плавиковой к-той и стеклом можно получать различную поверхность — от матовой до полированной. Стекла, бедные щел. и щел.-зем. металлами, трудно поддаются хим. обработке. Свинцовые стекла обрабатываются легко и дают мелкозернистую матовую поверхность, баритовые стекла

дают крупнозернистую поверхность, кальциевые — поверхность средней зернистости. Приведены составы смесей для травления и полировки стекла. В. Р.

58833. **Современная технология обработки тарного стекла. Ерменди** (Az öblösüvegfeldolgozás korszerü technologiája. Jermendy Károly), Építöanyag, 1955, 7, № 8, 307—310 (венг.)

58834. **Кислотная полировка стекла. Скорняков М. М.,** Стекло и керамика, 1956, № 3, 14—16

Полирующая смесь составлялась из HF (уд. в. 1,13) и H_2SO_4 (уд. в. 1,84). Кол-во HF в различных смесях менялось от 80 до 20 об. %. Действие этих смесей испытывалось на стеклах четырех составов: известково-натриевое, известково-калиево-натриевое, свинцовый хрусталь и баритовый хрусталь. Образцы стекол в свежеприготовленной смеси рекомендуется выдерживать $\leqslant 2$ сек. Для первых двух составов стекол наилучшей полирующей смесью является смесь, состоящая (в %): HF 50 и H_2SO_4 50, а для остальных стекол — HF 40 и H_2SO_4 60. П. Б.

58835. **Обработка стекла силиконами. Жижка, Бетка** (Úprava skla silikony. Žižka Jaroslav, Betka Jaroslav), Sklář a keramik, 1956, 6, № 2, 29—30 (чеш.)

Способность кремнийорганич. соединений давать на поверхности стекла устойчивую гидрофобную пленку позволяет применять их (особенно диметилсиликоновое масло) для обеспечения постоянства электрич. сопротивления поверхности стекла и гидрофобизации стеклянных изделий, в частности посуды, применяемой для микроаналитич. работ, защитных стекол самолетов и автомашин и т. д., а также для очистки и полировки стекла. В последнем случае масло растворяют в метиловом спирте, а поверхность стекла подвергается спец. предварительной тепловой и хим. обработке. Е. С.

58836. **Опыт механизации производства тарного стекла на стекольном заводе в городе Шайосентпетери. Дери** (Az öblösüvegipar gépesítésének tapasztalatai a Sajószentpéteri Üveggyárban. Déry Attila), Építöanyag, 1955, 7, № 8, 304—307 (венг.)

58837. **Практика регулирования печей в стекольной промышленности. Вебер-Клейн** (Die Praxis der Ofen-Regelung in der Glasindustrie. Weber-Klein Paul), Glastechn. Ber., 1953, 26, № 12, 379—386 (нем.)

58838. **О конструкции выработочного канала для безлодочного вытягивания стекла. Перов А. Г.,** Стекло и керамика, 1956, № 3, 1—4

В целях устранения разнотолщинности и «начеса» на ленте стекла, получаемой безлодочным способом вертикального вытягивания, предлагается отказаться от существующей конструкции выработочного канала. Приведены соображения о том, что причиной разнотолщинности и «начеса» на ленте стекла является засос воздуха и газов в канал, а также дефекты конструкции канала. Предлагается внести в конструкцию выработочного канала следующие изменения: заменить сферич. своды плоскими, гидравлически разделить газовую среду печи и канала, максимально приблизить своды к зеркалу стекломассы, несколько изменить конфигурацию противосвильного моста, предусмотреть возможность подачи в канал фильтрованного наружного воздуха по всей ширине форкамеры и кюльдесака и организовать движение газовых потоков в желательном направлении. Н. П.

58839. **Измерение удельного сопротивления расплавленного стекла в электрических печах. Налчаджян С. О., Костанян К. А., Мелик-Ахназарян А. Ф.,** Стекло и керамика, 1956, № 3, 7—9

Описана компенсационная схема и методика измерения уд. сопротивления электролита по методу зонда. Приведены данные о результатах измерения с помощью указанной методики уд. сопротивления стекломассы в зонах осветления и выработки опытной полупромышленной электрич. стекловаренной печи. Н. П.

58840. **К вопросу о варке технических стекол в ванных печах. Шефер** (Několik poznámek k tavení technických skel v pánvích. Schaefer Zdeněk), Sklář a keramik, 1955, 5, № 9, 197—199 (чеш.)

Указывается на значение квалификации стекловара при варке стекла; в зависимости от вида стекла он должен уделять особое внимание как т-ре варки и осветления стекла, так и процессу его отжига. Для повышения качества стекла предлагается удлинить время отжига за счет сокращения времени варки стекла путем загрузки стекольной шихты при возможно более высокой т-ре. Д. Ш.

58841. **Использование топлива в стекловарении. Часть III. Температура и расход топлива. Часть IV. Эффективный расход топлива. Шарп** (Fuel utilization in glass melting. Part III. Temperature and fuel consumption. Part IV. Efficient fuel consumption. Sharp D. E.), Ceramic Ind., 1955, 64, № 3, 57—60; № 4, 120—124 (англ.)

III. Показано, что различная термич. эффективность может быть использована при определении кол-ва топлива, необходимого для поддержания определенного температурного уровня в ванной печи. Даны график теплового баланса и диаграмма т-р в различных местах ванной печи. Указано, что использование тепла в ванных печах колеблется в пределах 15—22%. Н. П.

IV. Рассматривается расход горючего при варке стекла. Указывается, что потребляемое тепло подразделяется на тепло: 1) необходимое для превращения исходных компонентов загруженной шихты в расплав; 2) необходимое для повышения т-ры готового стекла от комнатной т-ры до т-ры, при которой стекломасса выходит из печи; 3) идущее на повышение т-ры газообразных материалов от комнатной т-ры до т-ры, при которой газы покидают печь. Приводятся данные по расходу натурального газа на варку 1 *т* стекла, ф-лы для этих расчетов, а также изменение т-ры по длине ванной печи. Приведены данные по изменению давления газа по сечению печи. Перечисляется необходимая аппаратура для автоматич. контроля процесса варки стекла. Часть II см. РЖХим, 1956, 40305. Г. М.

58842. **Какой должна быть стекловаренная печь? Суворов Н. Я.,** Стекло и керамика, 1956, № 1, 20—24

Описывается новая конструкция проточной печи для варки листового стекла, которая должна обеспечить, по мнению автора, гомогенность стекла, поступающего на выработку из нижних слоев стекломассы. Эта печь отличается от обычных формой дна в виде лотка с уклоном в сторону протока (0,4—0,8 *м*) и к центру (0,2—0,5 *м*), а также наклоном свода от засыпочного кармана к протоку. Автор считает, что в печи подобной конструкции и при заданном температурном режиме не должно быть возвратного потока стекломассы. Однако редакция журнала отмечает, что возвратный поток вызывается разностью т-ры в районах варки и выработки, а поэтому и в проточных печах имеется возвратный поток, но меньший, чем в печи с бассейном «открытого» типа. Свод и влеты надо располагать возможно ближе к бассейну. Рекомендуется применение секционных регенераторов с самостоятельным питанием газом и воздухом. Приводятся намеченные габариты печи; максим. т-ра варки принимается 1490—1500°, плановый съем 2 *т/м*² варочной части (считая от засыпки до протока). А. П.

58843. **Теплообменные процессы в рабочей камере стекловаренной печи. Гинзбург Д. Б.,** Стекло и керамика, 1956, № 2, 13—17

Приводятся сравнительные результаты определения т-р поверхности шихты и зеркала стекломассы расчетным методом, а также непосредственными измерениями термопарой и термозондом. Измерение тепловых потоков термозондом в зонах варки и осветления приближаются к результатам расчетов тепловых балансов этих зон, т-ры поверхности шихты и стекломассы правильнее по показаниям термозонда, чем по показаниям термопары. М. С.

58844. **Стекловаренные горшки овальной формы.** Игнатов Н. Н., Баранов Т. М., Стекло и Керамика, 1956, № 2, 26

Предложены стекловаренные горшки овальной формы емк. 250 *л* для использования их в обычных горшковых стекловаренных печах. Горшки изготовляются пневматич. трамбованием из массы (в %): часов-ярской глины 20, шамота (из той же глины) 80. М. С.

58845. **Автоматическое регулирование уровня стекла в ванных печах.**— (Automatic control of glass level in melting tanks.—), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1955, **27**, № 6, 93 (англ.), 94 (исп.)

58846. **Четыре типа неорганической бумаги.** Каллинан (Four inorganic papers. Callinan Thomas D.), Mater. and Methods, 1955, **42**, № 6, 98—101 (англ.)

Описаны свойства и применение неорганич. бумаг (асбестовая, слюдяная, стеклянная и керамич.), выпускаемых английской пром-стью. И. З.

58847. **Некоторые научные положения по вопросам глазурования.** Джерман (Some scientific aspects of glazing. German W. L.), Pottery Gaz., 1956, **81**, № 943, 119—122 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 40309. С. Т.

58848. **Влияние дымовых газов на поведение фарфоровых глазурей при плавлении.** Леман, Колькмейер (Der Einfluß von Rauchgasen auf das Schmelzverhalten von Porzellanglasuren. Lehmann Hans, Kolkmeier Helmut), Tonind.-Ztg., 1956, **80**, № 3—4, 33—38 (нем.)

Обзор работ по влиянию газовой среды, характера ведения обжига, содержания сернистых соединений в газовой среде, паров воды, а также вязкости и поверхностного натяжения глазури и состава глазурей на появление различных дефектов глазури. Излагаются результаты личных исследований авторов о появлении желтизны, пузырьков и наколов на фарфоровой глазури при обжиге в туннельной печи при различных содержаниях CO и O_2 в газовой среде. Отмечается, что если окислительная среда в печи сохраняется до 1220°, т. е. когда глазурь уже расплавилась, то последующий восстановительный период не устраняет желтизны глазури. Твердо установлено, что причиной образования наколов и пузырьков на фарфоровой глазури является восстановительный период обжига. Эти наколы в большом кол-ве образуются на литом товаре от более быстрого уплотнения и плавления глазури за счет диффузии электролитов при сушке, особенно медленной к поверхности изделий. Быстрый подъем т-ры обжига также способствует образованию этого дефекта. Параллельно образованию наколов часто в глазури идет и отложение частиц углерода от разложения CO, который, трудно выгорая, при более высокой т-ре образует пузырьки в глазури и далее, когда они лопаются, наколы. Библ. 34 назв. С. Т.

58849. **Глазурь для канализационных труб с применением легкоплавких глин.** Готлиб И. М., Кордонская Р. К., Стекло и керамика, 1956, № 3, 23—25

При разработке состава легкоплавких глазурей за основу была взята легкоплавкая смесь из силиката-глыбы и Na_2SiF_6 в соотношении 1 : 1, к которой добавлялась Буньковская глина, железная и марганцевая руда. Смесь фриттовалась при 1150°. Наиболее легкоплавким оказался состав (в %): силикат-глыба 34,4, Na_2SiF_6 33,4, Буньковская глина 16,6, железная руда 5,6, марганцевая руда 11,1. Глазурь из 90% этой фритты с 10%-ной добавкой при помоле Буньковской глины обеспечивает при обжиге хороший разлив и не дает цека. Глазурь рекомендуется для покрытия канализационных труб из легкоплавких глин. С. Т.

58850. **Качество, технология и будущее фарфоровидных эмалей и керамических покрытий.** Брайант (Qualities, processing and future of porcelain enamel and ceramic coatings. Bryant E. E.), Plating, 1955, **42**, № 10, 1263—1265 (англ.)

Краткий обзор технологии изготовления эмалей и нанесения эмалевых покрытий на металлы. С. Т.

58851. **Покрытие эмалью методами погружения. 2.** Сесил (Dipping methods for vitreous enamel. 2. Cecil P. S.), Prod. Finishing, 1954, **7**, № 12, 72—82, 106 (англ.)

Описаны оборудование для покрытия изделий эмалевым шликером и их сушки, способы контроля шликера, способы подготовки материалов. Дан список электролитов и добавок при помоле с их краткой характеристикой. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 33208. К. А.

58852. **Влияние фосфорного ангидрида на белизну титановых эмалей.** Варгин В. В., Рылова Р. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 293—295

Проведенное исследование показало, что добавка P_2O_5 (2—4%) к титановым эмалям уничтожает их желтую окраску и увеличивает коэфф. отражения на 10—30% в зависимости от состава эмали. Увеличение отражения и белизны обусловлено кристаллизацией двуокиси титана в форме анатаза, а не в форме рутила, а также уменьшением размера выделяющихся частиц. В. В.

58853. **Зависимость между шероховатостью поверхности и сцепляемостью фарфоровой эмали с поверхностью стали.** Ричмонд, Мур, Керкпатрик, Гаррисон (Relation between roughness of interface and adherence of porcelain enamel to steel. Richmond J. C., Moore D. G., Kirkpatrick H. B., Harrison W. N.), Repts. Nat. Advis. Comm. Aeronaut., 1954, № 1166, 9 (англ.)

58854. **Определение напряжений в эмалированном чугуне.** Вулнер, Суно (Determination of strains in enameled cast iron. Wuellner J., F., Sweo B. J.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 11, 404—407 (англ.)

Определение напряжений в эмалированном чугуне производилось на разрезных кольцах и консольных образцах. Кривые напряжений, полученные этими методами, сравнивались между собой. На кривых напряжений, возникающих в образцах в зависимости от т-ры, имеется максимум, лежащий ~400°. При этой т-ре в эмали могут появляться столь сильные растягивающие напряжения, что эмаль растрескивается. С. Т.

58855. **Улучшенный способ наложения металлокерамики.**— (Improved method for applying cermets.—), J. Franklin Inst., 1955, **260**, № 3, 230—231 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 26400.

58856. **Конференция инженеров венгерской керамической промышленности.** Шимо (A Finomkerámiai Mérnökök Országos Konferenciája. Simó József), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 281—282 (венг.)

58857. **Лаборатория Всеобщей компании электричества по новым видам керамики и металлов.** Фулман, Парк (General Electric research laboratory, Schenectady. New metals and ceramics building,

Fullman Robert L., Parke Robert M.), Nature, 1956, **177**, № 4498, 71 (англ.)
См. также РЖХим, 1956, 43963.

58858. **Новейшие достижения в технологии керамических материалов, применяемых в области ядерной энергии. Уорд, Джонсон** (Recent developments in the technology of ceramic materials for nuclear energy service. Warde J. M., Johnson J. R.), J. Franclin Inst., 1955, **260**, № 6, 455—466 (англ.)

58859. **Керамика без стекловидной фазы и ее особые свойства. Билер** (Les céramiques sans phase vitreuse. Leurs propriétés spéciales. Biéler G., m-lle), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 6, 1163—1174 (франц.)
Моно- или поликристаллич. керамика, не содержащая стекловидной фазы, изготовляется путем спекания, т. е. использования р-ций в твердой фазе. С целью облегчения спекания лучше всего применять порошки, содержащие первичные кристаллиты, которые не агломерируют (не слипаются) и обладают большой поверхностной активностью. Для объяснения механизма агломерации и рекристаллизации в твердой фазе изложены разные гипотезы. Описаны методы изготовления и приведена краткая характеристика и назначение различных видов керамики без стеклофазы: сверхогнеупорных окислов, сульфидов, карбидов, нитридов, боридов, силицидов, керметов, диэлектриков с повышенной диэлектрич. постоянной, ферромагнитной керамики и полупроводников. С. Т.

58860. **Применение данных комплексного термоанализа при разработке режимов обжига керамических изделий. Фадеева В. С.,** Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.—Л., Из-во АН СССР, 1955, 314—322
Излагаются результаты исследования методом комплексного термоанализа, предложенного Келлером Э. К., ряда глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит, монотермит, гидрослюда, кварц, гидрогетит, пирофиллит и кальцит) с целью определения влияния минералогич. состава глин на поведение их при обжиге. Указывается, что непосредственное применение данных комплексного термоанализа к составлению режимов обжига керамич. изделий возможно при равномерности прогрева их, обусловленной геометрич. формой (кольцо, плитка, труба), и при близости толщины стенок изделия к размеру образцов для термоанализа. М. С.

58861. **Исследование свойств плавленого камня и перспективы его применения в электрической изоляции. Хренова Т. М.,** Сб. статей науч. студ. о-ва Моск. энерг. ин-та, М., 1955, 101—107
Приведены результаты исследований электрич. характеристик плавленого диабаза, дугостойкости и термостойкости. Установлена его высокая дугостойкость и удовлетворительный уровень диэлектрич. характеристик в интервале напряжения до 2000 *в* и т-ры 100°. Диабаз, имеющий структуру, среднюю между стекловидной и фарфоровидной, может быть применен для изоляторов низкого напряжения, электроустановочных изделий, дугостойких оснований и перегородок электрич. аппаратов. Г. М.

58862. **Влияние пористости на коэффициент линейного расширения стеатитовой керамики. Попов Ф. М., Коленко Е. А., Банковская В. А.,** Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-та, Саратов, 1955, 630—631
Коэфф. линейного расширения (КЛР) пористого образца $\alpha_{обр}$ выражается соотношением КЛР α и объемной конц-ии ν в-ва в данном образце: $\alpha_{обр} = \nu\alpha$, из которого следует, что КЛР пористой керамики тем больше, чем меньше пористость образца. Приведены данные по определению КЛР стеатитовой керамики в зависимости от давления прессования и режима ее температурной обработки. Установлено, что средние значения КЛР стеатитовой керамики (для интервала т-р 20—500°) при обжиге до 1300° изменяются от 7,3 до 8,5 при изменении плотности от 2,70 до 2,75; при обжиге до 1380° — от 7,5 до 8,2 при изменении плотности от 2,72 до 2,78. Г. М.

58863. **Динамическое измерение пьезоэлектрической постоянной керамики $BaTiO_3$. Бурианкова** (Buriánková Pavla), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 2, 276—279

58864. **Об измерении ε' и $tg\delta$ твердого диэлектрика на сантиметровых волнах в интервале температур —100—+100° С. Веселовский П. Ф.,** Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 4, 601—609

58865. **Аномалии температурного коэффициента диэлектрической проницаемости в титанате бария. Плеснер, Кук** (Anomalous temperature coefficient of permittivity in barium titanate. Plessner K. W., Cook K. A.), Nature, 1954, **173**, № 4406, 682—683 (англ.)

58866. **Пьезоматериалы из прессованного титаната бария. Коган А. И., Китайгородский М. М.,** Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 8, 1371—1374
Метатитанат Ва, полученный при обжиге в электрич. печи до 1250° смеси карбонатов Ва и двуокиси Ti в молярном соотношении 1 : 1, смешивался с органич. связующим (фенольно-формальдегидной смолой—резолом). Смесь прессовалась на гидравлич. прессе, после чего прессформа переносилась в масляную баню и выдерживалась в ней при 180—190° в течение 10—20 мин. По охлаждении из прессформы извлекался образец, имевший вид диска диам. 23 *мм*. Образцы были поляризованы в постоянном поле 3—12,5 *кв/см*. Установлено, что образцы метасиликата Ва и твердых р-ров метатитаната Ва и Pb обладают после поляризации пьезосвойствами. Образцы с метатитанатом Ва обладают меньшим пьезомодулем по сравнению с таковым образцов, полученных прессованием твердых р-ров метатитанатов Ва и Pb. Г. М.

58867. **Ферроэлектрические диэлектрики. Дженкинс** (Ferroelectric dielectrics. Jenkins James L.), Electr. Manufact., 1954, **54**, № 1, 125—129 (англ.)
Рассматриваются теория ферроэлектричества, физ. и электрич. свойства титаната Ва, а также влияние добавок на его диэлектрич. свойства. Приводятся результаты исследования чувствительности к напряжению и т-ре для титаната Ва с добавками станнатов Ва, Са и Sr (3,6 и 10 мол.%). Установлено, что материалы с высокой диэлектрич. проницаемостью ε имеют также высокую чувствительность к изменению напряжения и высокий фактор рассеивания, максимум чувствительности к напряжению лежит ниже т-ры Кюри; материалы с наиболее высоким ε имеют наиболее острый пик при т-ре Кюри и не имеют стабильной т-ры в пределах максимума чувствительности к напряжению; фактор рассеивания самый низкий при т-ре выше точки Кюри, где петля гистерезиса имеет минимум. Конденсаторы из таких чувствительных к изменению напряжения диэлектриков с высоким ε и низкими потерями применяются для усилителей, мультивибраторов, частотных и амплитудных модуляторов и т. п. Г. М.

58868. **Керамические электроизоляционные материалы для электронагревательной техники. Бакхаус** (Keramische elektrische Isolierstoffe für die Elektrowärmetechnik. Backhaus K.), Elektrowärme-Technik, 1955, **6**, № 1, 1—6 (нем.)
Для применения в электронагревательной технике рассматриваются непластичные сырьевые материалы,

такие, как силлиманит, шамот (обожженная глина), магнезит (карбонат Mg), электромагнезия, электрокорунд, окиси Zr, Be и Th. Т-ра обжига для огнеупорных окислов составляет ~1900°. Приводятся зависимости уд. сопротивления от т-ры, пробивного напряжения от толщины изолятора при 400, 500 и 650°; теплопроводности и механич. характеристик (прочности на сжатие, растяжение, модуля эластичности) от т-ры для окисной керамики из Al_2O_3, ZrO_2, $MgO \cdot Al_2O_3$, ThO_2, BeO. При исследованиях в вакууме можно применять при т-ре до 2300° в течение продолжительного времени в качестве материала для нагревателей C, Mo, W, ZrO_2 и ThO_2; MgO можно использовать только непродолжительное время при т-рах от 1600 до 1700° и BeO при т-ре ⩽2100°. Г. М.

58869. Мокрый помол керамических материалов.— (Broyage à l'eau des matières céramiques.—), Ind. céram., 1956, № 471, 1—5 (франц.)

Описываются результаты мокрого помола в лабор. шаровой мельнице следующих материалов: массы костяного фарфора, сырой глазури для санитарного каменного товара; глазури для полевошпатового фарфора, борно-свинцовой фритты, кварца, полевого шпата, пегматита. В процессе помола через определенные промежутки времени определялась дисперсность материала и pH среды. Отмечается, что для большинства материалов помол в основном заканчивается через 25—30 час. и дальнейший помол становится нерациональным. Устанавливается также существенное изменение величины pH с длительностью помола. Высказывается предположение о возможности контроля помола вместо кропотливого измерения дисперсности более удобным и быстрым определением pH. Результаты исследования представлены многочисленными графиками. С. Т.

58870. Кирпичная промышленность и ее сырье. Феттер (Die Ziegelindustrie und ihre Rohstoffe. Vetter Hans), Euro-Ceramic, 1955, 5, № 6, 147—150 (нем.; рез. англ., франц.)

Обращается внимание на разновидность кирпичного сырья (глин, суглинков, лессов, мергелистых глин и др.) различных месторождений по глубине залегания, по своему гранулометрич., минералогич. и хим. составам. Библ. 36 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 33222. Д. Ш.

58871. Обзор по изготовлению кирпича и черепицы в Германии. Джонсон (Concluding a review of brick and tile making in Germany. Johnson S.), Claycraft, 1954, 27, № 6, 288—297 (англ.)

58872. О некоторых вопросах исследования в промышленности строительных материалов. Эдьед (Az építőanyagipari kutatás néhány kérdéséről. Egyed Zoltán), Építőanyag, 1955, 7, № 9, 329—334 (венг.)

58873. Пороки кирпичных изделий и их устранение. Альтнер (Vady cihlářských výrobků a jejich odstraňování. Altner V.), Stavivo, 1955, 33, № 10, 328—333 (чеш.; рез. русс., нем.)

Рассматриваются причины образования пороков в кирпичных изделиях по всем переделам произ-ва, начиная с выбора сырья и кончая обжигом, даются указания по устранению описанных пороков. Д. Ш.

58874. Исследование выцветов на кирпичной кладке (Замечания к теории Камермана). Баттеруэрт (Les efflorescences sur les maçonneries en briques (Quelques réflexions sur la théorie de M. Camerman). Butterworth B., Silicates industr., 1955, 20, № 6—7, 255—258; № 8—9, 309—312 (франц.)

См. также РЖХим, 1955, 46582.

58875. Основные дефекты, образующиеся в каменном товаре в процессе обжига. Жултовский (Podstawowe wady kamionki powstające w czasie wypalania. Żółtowski Piotr), Szkło i ceram., 1956, 7, № 2, 39—44 (польск.)

Отскакивание целых кусков черепка в верхних рядах садки при обжиге вызывается быстрым подъемом т-ры в период выделения кристаллизационной воды; то же явление в нижних рядах садки вызывается быстрым выделением гигроскопич. воды. То и другое может быть устранено усилением тяги на первой стадии обжига. Тот же дефект может быть следствием расслоения массы при выпуске изделий (напр. труб, плиток) через мундштук лентпресса. Образование пузырей в черепке, наблюдающееся большей частью при механич. обработке массы, происходит при сушке и при обжиге и объясняется расширением газов, включенных в массу, или сгоранием органич. в-в при т-рах до 1280° и не выделившихся еще из черепка при его спекании в интервале 900—1000°. Образование цветных пятен на плитках объясняется восстановительным действием водяного пара и органич. соединений на окислы железа. Образование трещин большей частью вызывается усадкой массы, почему трубы следует ставить на круглые подставки из этой же массы. Образование «звездочек» на глазурованных стеновых плитках объясняется растрескиванием глазури; одно из средств борьбы — добавка к глазури HCl. Е. С.

58876. Вылеживание глины с обработкой паром. Хаусман (Sumpfen von Ton unter Einwirkung von Dampf. Hausmann Rudolf), Silikattechnik, 1956, 7, № 1, 26—27 (нем.)

Описывается установка для обработки глины паром, осуществленная на з-де произ-ва черепицы в Кретцвитце. Глина обрабатывается паром (т-ра 80°, давл. 0,5 *ати*) в течение 2 дней, после чего увлажненная масса охлаждается до 40°. При дальнейшем прохождении массы через бешикер, бегуны и вакуум-пресс т-ра массы снижается на 10—15° и изделия поступают в сушилку с т-рой ~25°. Такая обработка глины особенно ценна в зимнее время, когда из-за плохой обрабатываемости померзлой глины получались массовые отходы готовой продукции. С. Т.

58877. Исследование свойств калифорнийского талька для производства стеновых облицовочных плиток. Леннон (Investigation of California talc for use in wall tile. Lennon J. W.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 11, 418—422 (англ.)

Изучалась возможность применения различных калифорнийских тальковых пород для произ-ва стеновых облицовочных плиток. Свойства талька и талькосодержащих минералов исследовались петрографич. и хим. методами, а также путем дифференциального термич. анализа и методом флотации. Л. П.

58878. Опыты по сухому смешиванию масс для белых плиток. Джерман, Ратклифф (Experiments in dry — mixing for a whitetile body. German W. L., Ratcliffe S. W.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 2, 157—166 (англ.)

Проведены опыты по определению свойств белых плиток для стен, приготовленных методами пластического и сухого прессования вакуумированной глины. На необожженных образцах были определены толщина, вес, твердость по пенетрометру, модуль упругости; на обожженных — усадка, пористость, модуль упругости, расширение термич. и под действием влаги, сопротивление цеку после глазурования. Показано, что хотя образцы, изготовленные с использованием влажного смешивания, отличаются несколько большей пористостью, однако известные преимущества метода сухого смешивания и полученные относительно высокие характеристики образцов из вакуумированной глины позволяют рекомендовать использовать

его при изготовлении белых плиток. При использовании этого метода брак полуфабриката не возрастает.
Г. М.

58879. **Определение возможности применения рейовецкого трепела для производства теплоизоляционных керамических изделий. Карпач** (Ustalenie możliwości stosowania rejowieckiej ziemi krzemionkowej do produkcji termoizolacyjnych wyrobów ceramicznych. Karpacz Jerzy), Mater. budowl., 1955, **10**, № 11, 321—322 (польск.)

Установлена возможность изготовления теплоизоляционных изделий из трепела с небольшой добавкой (5—10%) пластичной глины и выгорающих добавок (опилок до 30%). Применение плавней (кальцинированной соды, молотого стекла, отработанного шлифовального песка) не оправдало себя. Исследования в промышленном масштабе показали преимущество сухого способа приготовления массы. Формовка производится ленточным прессом видоизмененной конструкции. Т-ра обжига для обыкновенных изделий 900° и для огнеупорных 1200—1400°. Необходимо обеспечить переход кристобаллита в тридимит, для чего в качестве катализатора добавляется 0,5—1,5% обожженной извести.
Е. С.

58880. **Возможности значительного сокращения цикла сушки сырца для производства изделий строительной керамики. Левинский** (Możliwości wydatnego skrócenia cyklu suszenia surówski wyrobów ceramiki budowlanej. Lewiński Apolonius z), Mater. budowl., 1955, **10**, № 11, 314—316 (польск.)

Сушка в автоклаве при давл. 0,1 *атм* и т-ре, не доходящей до точки кипения воды, обеспечивает сокращение цикла сушки и уменьшение потерь от теплопроводности и ряд других преимуществ. Цикл сушки распадается на 3 фазы: образование вакуума, подогревание до +95°, испарение воды.
Е. С.

58881. **Обжиг кирпича в траншеях. Чурак** (Wypał cegły w rowach. Czurak Aleksander), Budown. wiejskie, 1956, **8**, № 2, 22—24 (польск.) См. также РЖХим, 1956, 13662.

58882. **Вопросы сгорания топлива в кольцевых печах. Андерс** (Brenntechnische Fragen für den Ringofenbetrieb. Anders Heinz), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 9—10, 384—386 (нем.)

58883. **Всесоюзное совещание работников огнеупорной промышленности.**—, Металлург, 1956, № 2, 22—23

На совещании (декабрь 1955 г., г. Сталино) заслушаны доклады о внедрении новой техники и перспективах развития огнеупорной пром-сти, об усовершенствовании технологии произ-ва огнеупоров и путях дальнейшего снижения себестоимости продукции, о повышении производительности труда, механизации и автоматизации производственных процессов.
А. Ч.

58884. **Обзор огнеупоров, изготовляемых в электропечах. Паолони** (Revue des produits réfractaires fabriqués au four électrique. Paoloni Arturo), J. four electr. et inds electrochim., 1954, **63**, № 3, 79—81 (франц.)

Дан обзор технологии изготовления огнеупоров из окислов, карборунда, плавленых силикатов, шпинели и искусств. графита путем плавки в электропечах.
Е. А.

58885. **Изучение промышленных огнеупоров. Хенао** (Estudio sobre refractarios industriales. Henao R. Alvaro), Ingenieria quim., 1955, **5**, № 9, 229—236 (исп.)

Приведены краткие данные о минералогич. составе, механизме керамич. связи и физ.-хим. свойствах промышленных огнеупоров (О) и поведении их при высоких т-рах. Дано определение главнейших свойств О: огнеупорности, т-ры размягчения, коэфф. расширения, термостойкости, шлакоустойчивости, электро- и теплопроводности, теплоемкости. Кратко перечислены способы произ-ва по операциям и приведена классификация О по их хим. составу.
С. Г.

58886. **Контроль качества в производстве шамотного кирпича пластическим способом. Лисар, Мак-Ги** (Quality control as applied to stiff mud manufacture. Lesar A. R., McGee T. D.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 12, 409—411 (англ.)

Рассмотрены методы контроля качества в произ-ве огнеупоров пластическим способом. Огнеупорная глина проверяется на огнеупорность, усадку, связность. Для определения гранулометрич. состава применяются быстрые методы ситового анализа. Описан контроль с применением автоматики на операциях приготовления массы, формования ленты, сушки, обжига и сортировки готовых изделий.
А. Ч.

58887. **Огнеупоры для стекольной промышленности.**— (Refractories for the glass industry.—), Ceramics, 1956, **7**, № 83, 457, 459—462, 464 (англ.)

Обзор конструкций стекловаренных печей, процессов плавки разных видов стекол и огнеупоров, применяемых для футеровки печей, по американским данным. В настоящее время для футеровки стен и дна ванных стекловаренных печей в США приняты плавленые огнеупоры 5 типов: корхарт стандартный, блоки ZAC (содержат 33—34% ZrO_2) и блоки «монофракс» марок H, MH и K; свойства последних трех соответственно: огнеупорность 1930, 1940, 1910°; об. в. 2,80, 3,12, 3,20 *г/см*³; содержание Al_2O_3 92, 95, 84%. «Монофракс» K содержит ~5% Fe_2O_3 и 8% Cr_2O_3, но стекла он не окрашивает.
С. Г.

58888. **Необычные кристаллы циркона в ванной стекловаренной печи. Оррелл, Гриффит** (Zircon crystals of unusual habit in a glass tank furnace. Orrell J., Griffith C. F.), J. Soc. Glass Technol., 1954, **33**, № 185, n85 — n86 (англ.)

На поверхности стеновых цирконовых брусьев в остановленной на ремонт небольшой ванной печи для варки боросиликатного стекла обнаружены скопления иглоподобных крупных кристаллов. Они располагались на 240—360 *мм* ниже зеркала стекломассы в рафинажной части печи, где т-ра варки 1525—1535°. На этом участке печи свод выложен из динаса, горелки из кианитовых (керамич.) брусьев, стены из плотного цирконового огнеупора. Состав стекла (в %): SiO_2 55; B_2O_3 8,5; MgO 4,5; CaO 17; R_2O_3 15. Петрографич. исследование кристаллов показало, что они одноосны, знак — отрицательный, с высоким двупреломлением. Показатель преломления $1,84 < N < 2,0$. Изучение кристаллов рентгеноскопич. методом обнаружило присутствие в них циркона. Хим. состав кристаллов (в %): ZrO_2 67 и SiO_2 32. Спектрографически также удалось обнаружить только ZrO_2 и SiO_2. Стекло, находящееся между кристаллами, близко по своему составу к стекломассе, варящейся в печи, но оно обогащено 5% ZrO_2. Авторы объясняют появление кристаллов на брусьях ниже уровня стекломассы тем, что стекло, обогащенное ZrO_2, вследствие более высокого уд. веса, опускалось вниз вдоль стены печи. Так как в этих зонах более низкие т-ры, то из стекла выкристаллизовался циркон. Отмечается, что в камнях в стекле циркон не был обнаружен; это—единственный случай появления кристаллов циркона ниже уровня стекломассы. Подобные кристаллы ранее были уже обнаружены при варке известково-натриевого стекла (выше уровня стекломассы) на электроплавленых циркониево-корундовых брусьях, но при этом

кристаллы циркона и окиси циркония встречались также и в камнях в стекле. А. П.

58889. Изоляционный огнеупорный кирпич в печах периодического действия. Крисон, Моффат (Insulating firebrick in periodic kilns. Creson Walter F., Moffat John W.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 1, 4—7 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 10009.

58890. Исследования по огнеупорам в газовой промышленности.— (Refractories research in the gas industry.—), Refractories J., 1954, **30**, № 1, 2—4 (англ.)

58891. Повышение оборачиваемости капселей. Алексеев Н. С., Дикерман Н. И., Киршенбаум Я. Б., Стекло и керамика, 1956, № 2, 23—26

Были проведены опыты по повышению оборачиваемости капселей в условиях обжига плиток при 1100°. Капсели емк. 13—15 *кг* плиток изготавливали по мокрому способу из латненской и ново-швейцарской глин, просяновского каолина, шабровского талька, технич. глинозема и шамота. Введение в массу талька уменьшает водопоглощение с 13,9 до 12,7%, снижает коэфф. линейного расширения с $4,14 \cdot 10^{-6}$ до $3,7 \cdot 10^{-6}$, повышает термич. стойкость капселей. Наилучшими оказались капсели из массы III: латненской, ново-швейцарской глин и технич. глинозема по 15%, талька 13%, шамота 42%. Они имели среднюю стойкость 24,5 оборота, а из обычной капсельной массы (Московского керамико-плиточного з-да им. Булганина) — лишь 11,6 оборотов. Состав обычной массы (в %): латненской глины 20, ново-швейцарской 15, каолина 12, талька 5, шамота 53. Повышение стойкости капселей из массы III авторы объясняют в основном образованием в ней во время обжига за счет талька кордиерита, а за счет глинозема — муллита. С. Г.

58892. Способ резкого повышения срока службы керамических тиглей. Яценко К. П., Головкин В. Г., Огнеупоры, 1956, № 1, 35—37

В тиглях из Al_2O_3, заключенных в жесткую наружную оболочку, в процессе эксплуатации (напр. в вакуумных ВЧ-печах) хотя и возникают многочисленные трещины, но жидкий металл в них не проникает, а если и проникает, то сразу же зашлаковывает (заваривает) их. Тигли из Al_2O_3, вставленные вплотную в наружные графитовые тигли, несмотря на наличие трещин, надежно выдерживали до 100 плавок при т-рах до 1500°, а в некоторых случаях и значительно больше, вместо 1—3 плавок при их обычном использовании. Назначение наружной оболочки (графит) сводится к тому, чтобы не дать рассыпаться уже треснувшему тиглю, для чего оболочка должна быть достаточно жесткой. А. Ч.

58893. Полное излучение некоторых огнеупорных материалов выше 900° С. Паттисон (The total emissivity of some refractory materials above 900° C. Pattison J. R.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 11, 698—705 (англ.)

Обзор методов определения полной излучательной способности (ПИС) огнеупоров. Приведено описание усовершенствования одного из этих методов, использованного для определения ПИС муллита, глинозема, силлиманитового цемента и различных футеровок печей при 900—1500°. При этом показано, что в указанном интервале т-р ПИС рассмотренных материалов изменяется соответственно: для спеченного глинозема 0,45—0,37; для муллита 0,71—0,72; для силлиманитового цемента 0,52—0,62; для хромомагнезитового кирпича 0,88—0,68; для хромомагнезитового кирпича с примесью окиси железа почти постоянна и равна 0,65—0,70 в зависимости от содержания Fe_2O_3. А. Ч.

58894. Кислотоупорная керамика из сибирского сырья. Матвеева Ф. А., Плеханова Е. А., Тр. хим.-металлург. ин-та. Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1955, № 9, 3—17

Проведено исследование глин Евсинско-Дорогинского месторождения (Новосибирская обл.) с целью использования их для изготовления кислотоупорной керамики. Установлено, что для получения керамич. материала с высокими показателями плотности, кислотоупорности, термич. стойкости и механич. прочности к дорогинским глинам необходимо добавлять огнеупорную низкоспекающуюся, достаточно плотную глину, флюсующие добавки в виде полевого шпата и отощающие добавки. Применение добавок изменяет хим. состав глин, приближая его к составам каменно-керамических изделий и фарфора, способствует увеличению степени его муллитизации, расширению интервала спекания с 50—100° до 200°, обеспечению требуемых формовочных свойств и прочности полуфабриката. Рекомендуется оптимальный состав массы (в %): дорогинская светлая глина 35—45, огнеупорная, спекающаяся, достаточно пластичная глина 25, полевой шпат 10—15, отощающая добавка (шамот из дорогинских глин, фарфоровый бой и др.) 20—25. Г. М.

58895. Механизация производства керамических изделий. Фелтер (Finomkerámiai termékek gyártásának gépesítése. Felter Károly), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 291—293 (венг.)

58896. Контроль качества готовых керамических материалов. Маттьяшовский (Finomkerámiai késztermékek minőségellenőrzése. Mattyasovszky Zs. László), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 294—298 (венг.)

58897. Новые методы обработки влажных и пластичных глин (сушка и помол с одновременным измельчением материала). Торлах (Neue Wege der Aufbereitung feuchter und zähplastischer Tone beruhend auf dem Prinzip der Prallzerkleinerung und Pralltrocknung. Torlach A.), Keram. Z., 1955, **7**, № 11, 581—582 (нем.)

Приводится описание 3-вальной молотковой мельницы и помольной установки с отсевом. Л. П.

58898. Скорость сушки глин инфракрасными лучами. Ву, Саймонс, Джонс (Drying rates in infrared drying of clay. Woo Davis, Simons H. P., Jones P. R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 11, 383—388 (англ.)

Исследование скорости сушки глин производили в лабор. сушилке 750 × 750 × 900 *мм* с семнадцатью 250 *вт* электрич. лампами ИК-излучения. Для подогрева и увлажнения воздуха в сушилке был использован пар. Образцы из глины формовали пластич. способом в форме призм 125 × 25 *мм*, толщиной 3; 4,5; 8; 12,5 и 25 *мм*. Скорость сушки глины является линейной функцией интенсивности радиации и поглощающей способности глин и логарифмич. функцией толщины образца и расстояния от источника излучения. Она не зависит от влажности среды ниже 71% абс. влажности. Определяющим фактором скорости сушки является т-ра поверхности образца. ИК-сушка наиболее эффективна в период постоянной скорости, но в период падающей скорости не экономична. Приведены ур-ния скорости сушки глин в зависимости от толщины образцов, расстояния от источника излучения, поглощающей способности глин, интенсивности радиации. Я. П.

58899. Опыт эксплуатации туннельной сушилки. Герман (Erfahrungen um den Kanaltrockner. Hermann Fritz), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 17, 640—642 (нем.)

Сопоставлены условия эксплуатации различных конструкций туннельных сушил. Даются указания по

снижению сушильного брака реконструкцией вагонеточных полок для укладки сырца. Д. Ш.

58900. **Управление туннельной печью. Часть I. Руководство по устранению трудностей при обжиге различных видов керамических изделий, составленное на основе данных многолетней производственной работы. Робсон** (Operating the tunnel kiln. Part I. A guide to the solution of difficulties in the firing of various types of ceramic ware, based on many years' experience. Robson J. T.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 2, 90—94 (англ.)

58901. **Туннельная печь для обжига керамики.**— (Tunnel kiln for ceramics.—), S. Afric. Engr, 1956, **46**, № 453, 21, 48 (англ.)

58902. **Гипсовые формы для механического формования керамических изделий. Лам** (Plaster molds for mechanized forming of clayware. Lambe C. M.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 8, 251—255 (англ.)

Дана характеристика гипсовых форм и условия рационального их применения при механизированном произ-ве керамич. изделий. М. К.

58903. **О растворимости алюмосиликата натрия в алюминатных растворах. Ни Л. П., Пономарев В. Д.,** Изв. АН КазССР, Сер. горн. дела, стройматериалов и металлургии, 1956, № 6, 104—108 (рез. казах.)

Приведены кривые равновесного содержания SiO_2 для системы $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ при 50 и 70°. Установлено, что равновесное содержание SiO_2 в р-ре повышается с уменьшением т-ры и с увеличением конц-ии Al_2O_3. В. Г.

58904. **Исследование гидрата алюмосиликата кальция (соединение Штретлинга). Фратини, Турриццани** (Contributo alla conoscenza di un silico-alluminato idrato di calcio (composto di Strätling). Fratini Nicola, Turriziani Renato), Ricerca scient., 1954, **24**, № 8, 1654—1657 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Посредством рентгенографич. анализа методом порошков произведены наблюдения за полным спектром гидрата алюмосиликата Ca (гидратированный геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$) и определены константы кристаллич. решетки. Е. А.

58905. **Усовершенствование технологии обжига извести в открытых обжиговых печах. Топильский П. В., Попов Н. Н.** Сб. предлож. по экон. электр. и тепл. энергии, премир. на 9-м Всес. конкурсе. М.—Л., 1955, 278—279

Усовершенствование технологии обжига извести в открытых обжиговых печах состоит в послойной загрузке известняка и коксика (вместо длиннопламенных углей). По окончании загрузки коксик разжигается дровами через поддувало. В результате сокращения длительности обжига, равномерного горения топлива, отсутствия колебаний т-ры в печи сократились тепловые потери и снизился уд. расход топлива на обжиг (с 370 *кг* до 296 *кг* на 1 *т* извести, т. е. на 21,6%). При продвижении зоны горения вверх тепло нижних слоев используется для подогрева воздуха. Содержание CaO в извести увеличилось с 80,15% до 86,1%. В. К.

58906. **Строительная гидравлическая известь. Клемент** (Stavební hydraulická vápna. Klement K.), Stavivo, 1955, **33**, № 10, 335—338 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описаны процесс получения и свойства гидравлич. извести. Д. Ш.

58907. **Прибор и метод определения пластических свойств извести. Бáкман** (Apparatur und Methodik zur Messung der Geschmeidigkeitseigenschaften des Kalkes. Backman A.), Zement-Kalk-Gips, 1954, **7**, № 5, 197—205 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны прибор и метод определения реологич. свойств известковой суспензии в зависимости от интенсивности ее обработки и от продолжительности обводнения. Е. А.

58908. **Технический прогресс в известковой промышленности. Бенъяс** (Postęp techniczny w przemyśle wapienniczym. Bienias Tadeusz), Życie gospod., 1956, **11**, № 1, 14—16 (польск.)

Описывается состояние пром-сти извести и гипса в ПНР за период 1950—1955 гг., а также приводятся сведения о перспективах роста пром-сти в 1956—1960 гг. С. Г.

58909. **Обзор известковой промышленности Польши. Часть II. Намысловский** (Ogólne uwagi o przemyśle wapienniczym w Polsce. Część II. Namysłowski Władysław), Cement. Wapno. Gips, 1955, **11**, № 9, 193—195 (польск.)

Рассматриваются недостатки работы шахтных печей и пути их устранения. Часть I см. РЖХим, 1956, 36713. Е. С.

58910. **Термические процессы в шахтной известковой печи, отапливаемой брикетным газом с применением рециркуляции отходящих газов. Эйген** (Wärmephysik des brikettgasbeheizten Kalkschachtofens mit Abgasumwälzung. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1954, **7**, № 5, 205—211 (нем.)

Применение рециркуляции отходящих газов в шахтных известковых печах позволяет снизить т-ру газов <1200°, что гарантирует отсутствие в извести пережога. Расход тепла для обжига извести может быть доведен до 1366 *ккал/кг*. Е. А.

58911. **Краткий обзор достижений в технологии гипса. Сикора** (Krótki przegląd postępu w technologii gipsu. Sikora Józef), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 2, 34—39 (польск.)

Обзор данных зарубежной литературы. Е. С.

58912. **Эстрих-гипс. Курдовская, Павляк** (Gips estrychowy. Kurdowska Krystyna, Pawlak Wladysław), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 2, 40—42 (польск.)

Изложение литературных данных о получении, свойствах и применении эстрих-гипса. Е. С.

58913. **Исследование по определению органической кислоты при отделении маточного раствора из синтетического гипса. Синкан** （合成石膏分離母液中の有機酸の 定量に關する研究． 新海重行），窯業協會誌， Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 699, 561—564 (япон.)

58914. **Новый вяжущий материал — гипсово-шлаковый цемент. Печара** (Nowy materiał wiążący — cement gipswo-żużlowy. Pieczara Stefan), Cement. Wapno. Gips, 1955, **11**, № 11, 244—247 (польск.)

Излагается опыт произ-ва и применения гипсошлакового цемента в ГДР. Е. С.

58915. **Использование топлива в цементной индустрии. Берк, Филд** (Fuel utilisation in the cement industry. Burke E., Field G.), Fuel Econ. Rev., 1956, **34**, 32—38 (англ.)

Приводятся данные о тепловом балансе при произ-ве цемента по мокрому способу и о потерях тепла с отходящими газами, с клинкером и по причине неполного сгорания топлива. Произведено сопоставление расхода топлива при произ-ве цемента по мокрому и сухому способам. П. З.

58916. **Развитие цементной промышленности в пятилетнем плане. Новицкий** (Rozwój przemysłu cementowego w planie 5-letnim. Nowicki Lucjan), Życie gozpod., 1956, **11**, № 3, 81—85 (польск.)

Приведены итоги выполнения 5-летнего плана по цементной пром-сти Польши и даны экономич. и технич. предпосылки дальнейшего ее развития на 1956—1960 гг. Е. С.

58917. Транспортировка и обработка сыпучих материалов воздухом. Применение средних давлений. Часть II. Кочандрле (Doprava a zpracování sypkých hmot čeřením. Čeření středotlaké.— II. část. Kocandrle Frant.), Mechanisace, 1954, **3**, № 3, 94—98 (чеш.)

Описаны специально сконструированные ж.-д. вагоны и цистерны для перевозки цемента. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 40760. Е. С.

58918. Цементная промышленность Турции. Каптаноглу (Çimento Sanayimiz. Kaptanoğlu Ihsan), Demir ve çelik, 1954, **3**, № 1, 13—15 (турец.)

58919. К вопросу об охлаждении цемента. Борншейн (Beitrag zur Zementkühlung. Bornschein Gerhard), Silikattechnik, 1956, **7**, № 1, 29—31 (нем.)

Рассматриваются причины возникновения высоких т-р при помоле цемента, а также практич. применение в произ-ве цемента холодильника с пропускной способностью 30 тыс. *кг* клинкера в час. Е. Ш.

58920. Определение природы цементов методом термического анализа. Васенин Ф. И., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 308—313

Приведены термограммы цементного камня нескольких проб портландцемента, глиноземистого и алюмосиликатного цемента. Исследование проводилось путем записи кривых нагревания на установке Курнакова для дифференциального термич. анализа. Опыты показали, что природа цемента в затвердевших бетонах может быть определена методом термич. анализа. П. З.

58921. Производство шлакового цемента как один из способов использования низкокачественного угля. Мунаката, Сагава (低品位炭利用の一方法としてのスラッグ.セメントの製造に關して.宗像英二,佐川治男),燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, № 340, 490—497 (япон.; рез. англ.)

Описывается способ получения цемента посредством быстрого охлаждения водой расплавленного котельного шлака. К шлаку добавлялись, раздельно или совместно, различные добавки: $CaCl_2$, гипс, портландцемент. Произв-во такого шлакового цемента рассматривается как один из способов утилизации угля низкого качества, получаемого от топок определенного типа паровых котлов. П. З.

58922. Оценка с помощью метода «термоса» количеств тепла, выделяющихся за длительный период времени. Клере-де-Лангаван (L'évaluation des quantités de chaleur dégagées á long terme par la méthode «Thermos». Cleret de Langavant J.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955, № 481, 256—257 (франц.)

Метод «термоса» позволяет определять тепловыделение (Т) твердеющего цемента с точностью до 1%. Существует определенная зависимость между Т и механич. прочностью цементных р-ров. Прочность пластичных р-ров на 7-е сутки равна примерно пятикратной величине Т в 2-суточном возрасте, а прочность в 28 суток — пятикратному Т в 6-дневном возрасте. Простой и быстрый способ определения Т может служить в качестве предварительной оценки марки цемента на строительстве или определения его качества после длительного хранения. И. С.

58923. Свойства перльмозерского высокопрочного цемента Ц 425. Шпаловский (Eigenschaften und Bedeutung des Perlmooser Höchstwertzementes Z 425. Spalovsky Franz), Montan-Rundschau, 1955, **3**, Sonderheft, Dez., 331—332 (нем.)

Высокомарочный цемент Ц 425 перльмозерского з-да выпускается с 1954 г. и отпускается з-дом в красных мешках. При расходе цемента 300 *кг/м*³ и В/Ц=0,55 прочность бетона (Б) составляла через 3, 7 и 28 суток соответственно 307, 368 и 490 *кГ/см*². Модуль упругости Б в призмах 12 × 12 × 36 *см* составлял: в 3-суточном возрасте 306 000 *кГ/см*² ($R_{призм}$=204 *кГ/см*²), в 7-суточном возрасте 340 000 *кГ/см*² ($R_{призм}$=246 *кГ/см*²) и в 28-суточном возрасте 365 000 *кГ/см*² ($R_{призм}$= = 300 *кГ/см*²). Усадка Б через 28 суток составляет 0,234 *мм/м*. После 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания модуль упругости снизился на 9%. При В/Ц = 0,43 7-суточная прочность Б составляет 398 *кГ/см*², а 28-суточная прочность 477 *кГ/см*². Б марки «600» может быть получен при В/Ц =0,36; суточная прочность такого Б превышает 400 *кГ/см*². Е. Ш.

58924. Графический метод расчета цементных сырьевых смесей по заданному минералогическому составу клинкера. Товаров В. В., Цемент, 1956, № 1, 19—23

Метод основан на построении треугольной и прямоугольной диаграмм, служащих для нанесения содержания окислов в компонентах сырьевой смеси, что позволяет производить расчеты 9-компонентной шихты. Система расчетов дает возможность контролировать их правильность на отдельных этапах. В. Г.

58925. Что тормозит технический прогресс в цементной промышленности. Резнер (Co hamuje postep techniczny w przemyśle cementowym. Rezner Edward), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 2, 42—43 (польск.)

Перечисляются причины организационного порядка, тормозившие технич. рост з-дов при выполнении 6-летнего плана. Е. С.

58926. Применение плавленого базальта в цементной промышленности. Резнер (Zastosowanie topionego bazaltu w przemyśle cementowym. Rezner Edward), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 1, 13—14 (польск.)

Описывается советский опыт применения литого базальта вместо железа и стали для футеровки цильпебсовых камер цементных мельниц. Е. С.

58927. О некоторых проблемах в области селективной эксплуатации сырья для производства вяжущих материалов. Трембецкий (O niektórych przemysłowych problemach w zakresie eksploatacji selektywnej surowcow materiałow wiażacych. Trembecki Adam), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 1, 14—20 (польск.)

58928. О необходимости внесения изменений в стандарты на портландцемент. Цихонь, Шигоцкий (O konieczności wprowadzenia zmian w normalizacji cementów portlandzkich. Cichon Kazimierz, Szygocki Anatol), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 1, 10—13 (польск.)

Предлагается расширить ассортимент цементов до марки 450 и внести изменения в показатели 7- и 28-суточной прочности для каждой марки, а также исключить допущение добавки гранулированного шлака в портландцемент. Приводится таблица показателей прочности всех вырабатываемых польскими з-дами цементов. Е. С.

58929. Цементы для дорожного строительства. Грюнер (Cementy drogowe. Grüner Małgorzata), Drogownictwo, 1956, **11**, № 3, 64—67 (польск.)

На основании изучения вопроса сформулированы следующие технич. требования к цементам для дорожного строительства: содержание $C_3A \leqslant 8\%$; тон-

кость помола — остаток на сите N0085 5—10%; теплота гидратации должна быть за 3 дня ≤65 *кал/г*, за 7 дней 75 *кал/г*; миним. прочность на изгиб через 7 дней 40 *кг/см*^{2}, через 28 дней 60 *кг/см*^{2}; миним. прочность на сжатие через 7 дней 180 *кг/см*^{2}, через 28 дней 300 *кг/см*^{2}. Е. С.

58930. **Сопоставление взглядов на получение и использование шлаков. Ферон** (Confrontation d'idées. Feron R.), Silicates industr., 1955. **20**, № 8—9, 299—308 (франц.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к устройствам для грануляции шлаков. Особое внимание необходимо обращать на т-ру воды. Изменение т-ры на 60° может вызвать снижение прочности цемента на 25%. Для оценки качества шлаков следует пользоваться облучением их УФ-лучами и определением флуоресценции. На каждом предприятии целесообразно разработать контрольную шкалу оттенков светящихся шлаков и пользоваться ею для быстрой оценки качества шлака. Для оценки склонности шлака к образованию стекловидной фазы рекомендуется пользоваться графиком, связывающим величины содержания ($CaO + MgO$)/SiO_2 и Al_2O_3. Вопрос о максимально допустимом содержании MgO в шлаках нельзя считать окончательно решенным, так как мнения различных исследователей расходятся. Американские исследования цемента из шлака, содержащего 7—10% MgO, дали положительные результаты. Изучалась пригодность шлаков, получаемых в электрич. печах при произ-ве кобальта, для изготовления цемента. При тонком помоле и использовании катализаторов некоторые из таких шлаков можно использовать для получения относительно медленно твердеющего вяжущего марки 300. Содержание клинкера в цементе не должно превышать 15—20%. И. С.

58931. **Современные способы обработки свежеприготовленного бетона. Рошка, Думитреску** (Procedee moderne de tratare a betonului proaspăt: vacuumarea betonului. Roşca V., Dumitrescu Dan V.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, **7**, № 2, 69—78 (рум.; рез. русс.)

58932. **Вторичное расширение бетона и гипсовой штукатурки на перлите. Хилл** (Secondary expansion of perlite concrete and plaster. Hill R. D.), Nature, 1955, **176**, № 4470, 29 (англ.)

Вспученный перлит, получаемый путем быстрого нагревания небольших частиц вулканич. стекла, широко используется в США как легкий заполнитель для бетона и гипсовой штукатурки. Образцы штукатурки и бетона на перлите (без опалубки) в течение длительного времени после первоначальной усадки р-ра или бетона увеличиваются в объеме. Это объясняется тем, что вспученный перлит содержит способные к обмену ионы щел. и щел.-зем. металлов. В присутствии воды ионы водорода из р-ра обмениваются главным образом с ионами Na и в меньшей мере с ионами K и Ca. Степень обменной р-ции зависит от свойств перлита, его содержания в смеси, т-ры, конц-ии pH в р-ре. Образовавшиеся щел. гидроксилы могут реагировать с CO_2 и влагой воздуха, обусловливая расширение образцов. Расширение образцов также обусловлено образованием гидрата сульфата Na вследствие обменных р-ций между ионами Ca в гипсе с ионами Na в стекле. П. З.

58933. **Пенообразующие материалы. Пилпел** (Foams. Pilpel N.), Research, 1955, **8**, № 9, 330—334 (англ.)

Обзор по вопросу о физ.-хим. природе пенообразующих материалов и их применении. Указаны материалы, уменьшающие образование пены (касторовое масло, силикатно-органич. соединения, сульфонафты и др.). А. П.

58934. **Гидрофобизация поверхности бетона с целью повышения его стойкости. Якуб И. А., Горяйнов К. Э.**, Сб. материалов о новой техн. и передов. опыте в стр-ве, 1955, № 10, 20—21

Описан способ повышения долговечности железобетонных конструкций гидротехнич. сооружений путем гидрофобизации поверхности бетона. Поверхностные слои бетона обрабатываются водн. р-рами мыла с последующим введением неорганич. солей $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$ или $Ca(OH)_2$. Приводится методика приготовления гидрофобизирующих р-ров и нанесения их на поверхность. Г. М.

58935. **Нормы на железобетон в различных странах. Кастилья** (Norme sul cemento armato nei vari paesi. Castiglia Enrico), Ingegnere, 1955, **29**, № 5, 495—510 (итал.)

58936. **Стойки из предварительно напряженного бетона для сопротивления землетрясению в 10-этажном гараже.**— (Prestressed pylon to resist earthquake in 10-story garage.—), West. Constr., 1955, **30**, № 5, 25—26 (англ.)

Описывается опыт изготовления стоек высотой 30,4 *м* из напряженно-армированного бетона. П. З.

58937. **Стержни из стекловолокна в качестве арматуры для предварительно напряженного железобетона. Мак-Ангас** (Glasfaserverstärkte Kunststoff — Stäbe als Bewehrung von Spannbeton. Mack Angas W.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 1, 37—39 (нем.)

Установлено, что при переменных нагрузках стекловолокнистую арматуру можно загружать лишь на 50% ее максим. прочности. Стекловолокнистые стержни (СС), которые будут применяться для армирования предварительно напряженного железобетона, должны характеризоваться постоянством хим. состава стекловолокна и иметь предел прочности при растяжении ≥14 000 *кГ/см*^{2}; длина стержней должна составлять 15—30 *м*. Изготовляемые в США СС (диам. 6,35 *мм*) имеют предел прочности при растяжении 6300—9000 *кГ/см*^{2}. В лабор. условиях получены СС с пределом прочности при растяжении в 35 000 *кГ/см*^{2} и более. Прочность стекловолокна или искусств. материалов, армированных стекловолокном, значительно снижается при увлажнении. Снижение прочности может быть в значительной степени предотвращено обработкой поверхности изделия парами или р-ром винилтрихлорсилана. Е. Ш.

58938. **Влияние углекислого газа на свежеуложенный бетон. Кауэр, Фриман** (Effect of carbon dioxide on fresh concrete. Kauer J. A., Freeman R. L.), J. Amer. Concrete Inst., 1955, **27**, № 4, part I, 447—454 (англ.)

Практикой было установлено, что бетонные полы, выложенные в зимнее время, при обогреве помещения печами, выпускающими дымовые газы в помещение, имели слабую поверхность. Толщина слабой поверхности бетона зависела от конц-ии CO_2, т-ры и влажности помещения. Изложены результаты лабор. исследований по изучению влияния CO_2 на бетон, подвергаемый карбонизации сразу же по окончании укладки его в формы. Бетонные образцы подвергались карбонизации при конц-ии CO_2 от 4,5 до 18,3% в течение 24 и 96 час. Т-ра в камере карбонизации изменялась от 4,7 до 21,6°, относительная влажность воздуха от 64 до 97,4%. Бетонные образцы изготовлялись в виде плиток $d = 112,5$ *мм*, толщиной 28 *мм* и кубиков с ребром 50 *мм*. По окончании карбонизации плитки хранились в воздушно-сухих условиях в течение 7 суток, а кубики — в воздушно-влажных условиях в течение 28 суток. Проверялась глубина карбонизации образцов с помощью фенолфталеина и предел прочности при сжатии. Лабор. и производственные опыты показали, что карбонизация только что сформованного бетона в усло-

виях влажной среды препятствует его отвердеванию. Автор выдвигает теорию о том, что бетон следует подвергать карбонизации лишь после того, как будет достигнуто в нем устойчивое состояние цементного геля. В этом случае карбонизация будет способствовать повышению твердости и прочности бетона. П. З.

58939. **Влияние заполнителя на усадку бетона. Пиккетт** (Effect of aggregate on shrinkage of concrete and a hypothesis concerning shrinkage. Pickett Gerald), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 27, № 5, 581—590 (англ.)

Опыты проведены на образцах призм размером $25 \times 21{,}87 \times 281$ *мм*, приготовленных из цементного теста и р-ра с содержанием песка от 5 до 65%. В опытах использовано два различных цемента — обычный и быстротвердеющий — и три разных песка. Р-р приготовлялся при двух значениях В/Ц = 0,35 и 0,50. Образцы хранились в воде и на воздухе. Опыты показали, что первоначальная усадка бетона больше последующих деформаций расширения или усадки. Для заданного содержания заполнителя первоначальная усадка бетона пропорциональна величине В/Ц. После первоначальной усадки бетона последующие изменения объема почти не зависят от В/Ц. Явление усадки автор связывает с изменяющейся структурой цементного геля во времени. П. З.

58940. **Соотношение между прочностью бетона и сопротивлением заполнителя истиранию. Джампер, Херберт, Бирдсли** (Rattler losses correlated with compressive strength of concrete. Jumper E. A., Herbert J. D., Beardsley C. W.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 27, № 5, 563—572 (англ.)

Проведена серия испытаний по определению влияния истираемости крупного заполнителя на прочность изготовленного на нем бетона. Установлено, что каждому проценту увеличения потери веса заполнителя при испытании его на истирание соответствует снижение прочности бетона примерно на 1%. Чтобы компенсировать снижение прочности бетона, обусловленное его малой стойкостью против истирания, необходимо изготовлять бетон с повышенным расходом цемента. Для сохранения той же прочности на каждый процент потери веса заполнителя при испытании его на истирание требуется дополнительный расход 0,8% цемента. П. З.

58941. **Изменение механической прочности растворов и бетонов, изготовленных на различных цементах. Тихонов В. А.**, Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 29, 57—66

Установлено, что пластимент СПА и сульфитно-спиртовая барда приводят при постоянном значении В/Ц к снижению прочности р-ров и бетонов, изготовленных на глиноземистом цементе, и к увеличению прочности р-ров и бетонов изготовленных на пуццолановом и шлаковом портландцементах. Абиетиновая смола несколько снижает прочность бетонов и р-ров, изготовленных на глиноземистом цементе и всех видах портландцемента. Фталевая к-та значительно повышает прочность портландцементных и известково-цементных р-ров и бетонов. Оптимальная добавка пластимента СПА составляет для пуццоланового портландцемента 1,0%; шлакового портландцемента — 0,1—0,5%. Е. Ш.

58942. **Техника вакуумирования бетона. Солтер** (The vacuum concrete technique. Salter R. J.), Municip. J., 1956, № 3289, 483 (англ.)

Вакуумирование бетона (ВБ) позволяет увеличивать В/Ц в бетоне в процессе формования, что облегчает укладку бетона, особенно в густоармированные конструкции, и уменьшать В/Ц в уплотненном бетоне вследствие удаления части воды. Уменьшение В/Ц составляет от 0,15 до 0,20. ВБ способствует повышению прочности и долговечности его, а также уменьшению усадки и трещиноватости. При ВБ увеличивается оборачиваемость форм. Дается краткое описание процессов ВБ и используемого оборудования и материалов. П. З.

58943. **Экспериментальное изучение деформаций бетона. Ёсимото** (コンクリートの變形に關する一實驗・吉本彰), 土木學會誌, Добоку гаккайси, J. Japan Soc. Civil Engrs, 1955, 40, № 9, 22—27 (япон.; рез. англ.)

Приведена диаграмма зависимости деформаций бетона от давления, построенная на основании опытных данных. Установлены максимально допустимые деформации, не опасные для бетона. П. З.

58944. **Механизм реакций между щелочами и заполнителями. Пайк, Хаббард, Инсли** (Mechanisms of alkali-aggregate reaction. Pike Robert G., Hubbard Donald, Insley Herbert), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 27, № 1, 13—34 (англ.)

В опытах использовались цементы с повышенным содержанием щелочей (Na_2O 1,1% и K_2O 0,09%) и с небольшим их содержанием (K_2O 0,29% и LiO_2 0,015%), а также заполнители, реагирующие и не реагирующие с щелочами цемента. Образцы балочек размером $12{,}5 \times 18{,}75 \times 6{,}25$ *мм* готовились из цементного теста и р-ра и наполовину погружались в р-ры $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Na(OH) + Ca(OH)_2$. Приведены графики, характеризующие гигроскопичность и разбухание образцов, приготовленных из цементного теста и р-ра с различным содержанием заполнителей, реагирующих с цементами. Наблюдениями в микроскопе установлено, что р-ция между щелочами и реагирующими заполнителями (опалом) начинается не с поверхности зерен, а изнутри. В результате р-ции взаимодействия с щелочами образуется гидросиликат натрия $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$. Р-ция образования гидросиликата натрия сопровождается увеличением объема на 340%, что является одной из основных причин разрушения бетона. П. З.

58945. **Быстротвердеющие бетоны для шахтного строительства. Бернштейн С. А.** В сб.: Исследования по шахтному стр-ву. М., Углетехиздат, 1955, 193—225

Предлагается для получения быстротвердеющего бетона применение жестких смесей с малыми значениями В/Ц (<0,40) при одновременном добавлении 5,5—6,5% хлористого Са (в пересчете на безводн. хлористый Са) и 3—5% двуводного гипса от веса цемента. Прочность бетона значительно повышается при домоле цемента. Желательно применение цементов с повышенным содержанием C_3S и C_3A. Стойкость бетонов, изготовленных на портландцементе с содержанием 5—6% C_3A, в агрессивных средах увеличивается. Коррозии арматуры при нахождении бетона в воде не наблюдается; при переменных и воздушно-сухих условиях твердения отмечаются незначительные следы коррозии (равно как и при бетоне без добавок). Усадочные деформации в возрасте до 28 суток понижены. Для замедления срока схватывания бетонной смеси предлагается 2-ступенчатый способ ее затворения, заключающийся в том, что сухая бетонная смесь (с гипсом) вначале затворяется 70% воды, а затем, после 30 мин. вылеживания, к ней добавляется остальное кол-во воды в виде р-ра хлористого Са. Е. Ш.

58946. **Тенденции в применении асфальтобетона горячего смешения. Уинтерс** (Trends in use of hot-mix asphaltic concrete. Winters W. F.), Roads and Streets, 1953, 96, № 7, 113—115, 118—119 (англ.)

58947. **Плотные асфальтобетоны, укладываемые в горячем состоянии. Изучение характеристик и максимальных изменений типового асфальтобетона**

с полупрерывистой гранулометрией. Дюрье (Bétons bitumineux compacts exécutés à chaud. Etude des caractéristiques et performances maxima d'un béton-type (à granulométrie semi-discontinue). Durie z M.), Rev. gén. routes et aérodr., 1954, 24, № 273, 63—70 (франц.)

На основе экспериментально полученных результатов дана рекомендация по подбору состава асфальтобетона (АБ). Содержание мелкого наполнителя крупностью до 80 μ должно быть 5—10% от общего кол-ва минер. составляющих. Рекомендуется одну треть наполнителей заменить гашеной известью, которая улучшает свойства АБ в водонасыщ. состоянии и позволяет применять в качестве наполнителя некарбонатные породы. Пенетрация битума, как правило, не должна превышать 150. Прочность АБ на данном каменном скелете пропорциональна корню куб. от вязкости битума; в свою очередь вязкость вяжущего обратно пропорциональна квадрату пенетрации. Содержание битума определяется по формуле: $p = k\sqrt[5]{S}$, где p — содержание вяжущего в % от веса заполнителей, включая наполнитель, S — уд. поверхность заполнителей в $м^2/кг$, k — модуль жирности, который для дорожного АБ находится в пределах 3,87—4,25, а для гидроизоляционных покрытий от 5 до 7. Наибольшая механич. прочность АБ и наименьшее водопоглощение были достигнуты при содержании битума 6,7%, что соответствовало модулю жирности 4,12. Е. А.

58948. **Гидравлические сепараторы для обработки песков, применяемых в строительстве. Левьян** (Le traitement des sables, clé de voute des problèmes granulométriques. Leviant I.), Techn. mod. Constr., 1955, 10, № 5, 193—197 (франц.)

Рассматриваются результаты и преимущества обработки песка по методу РЕАКС, позволяющему корректировать гранулометрич. состав песка для улучшения бетона. В результате удаления пыли значительно уменьшается содержание слюдяных чешуек, что ведет к значительному увеличению предела прочности бетона на сжатие. Начало см. РЖХим, 1956, 40374. Э. К.

58949. **Перебродивший сульфитный щелок в качестве добавки к бетону. Бекстрём, Халль** (Jäst sulfitlut som tillsatsmedel till betong. Backström Staffan, Hall Lars), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 17, 610—615 (швед.; рез. англ., нем.)

Исследованы морозостойкость и прочность бетона, смешанного соответственно с неперебродившим сульфитным щелоком и двумя обычными препаратами. Оказалось, что этот щелок пригоден в качестве добавки к бетону, однако дозировка его должна быть тщательно установлена. Б. В.

58950. **Влияние минералогического состава цемента на сцепление бетона с арматурой. Вейссенберг, Чунгу** (Influenţa compoziţiei mineralogice a cimentului asupra adeziunii dintre beton şi armătura. Weissenberg M., Ciungu S.), Studii şi cercetări mec. apl., 1955, 6, № 3—4, 571—588 (рум.; рез. русс., франц.)

Сцепление бетона с арматурой производилось методом, являющимся видоизменением метода Мурашева и Михайлова, основанного на принципе балки, подвергнутой изгибу с шарнирной связью в средней своей части. Адгезия бетона с арматурой измерялась по истечении 7,28 и 90 суток при соотношении воды к цементу, равному 0,65—0,50. Диаметр применяемой арматуры составлял 12—30 *мм*. Опыты показали, что бетоны, изготовленные на цементе с повышенным содержанием C_2S, в первые месяцы после заливки имеют меньшую адгезию, которая, однако, растет быстрее, чем у бетонов с меньшим кол-вом C_2S. Я. М.

58951. **Влияние минералогического состава цемента на физико-механические свойства бетона и железобетона. Фроймеску, Илле** (Influenţa compoziţiei mineralogice a cimentului asupră proprietăţilor fizico-mecanice ale betonului şi betonului armat. Curgere lentà. Froimescu A., Ille V.), Studii şi cercetări mec. apl., 1955, 6, № 3-4, 589—605 (рум.; рез. русс., франц.)

Изучение влияния минералогич. состава цементов на явление ползучести производилось с портландцементом А с повышенным содержанием C_3S, с цементом В с повышенным содержанием C_2S и цементом Р нормального (обычного) состава. Ползучесть определялась на бетонных и железобетонных элементах, работающих на изгиб и выполненных в виде балок, свободно лежащих на опорах и воспринимающих вертикальную нагрузку. Одновременно изучалось влияние В/Ц, а также содержание арматуры в бетоне. Нагрузка элементов производилась после 28 дней, прошедших с момента отливки бетонов, а стрела прогиба измерялась периодически в 7 точках на каждом элементе. Полученные результаты показали, что ползучесть увеличивается с ростом В/Ц. Наиболее значительна она у цемента В, менее значительна у цемента А и совсем незначительна у цемента Р. Увеличение арматуры в бетоне в значительной степени уменьшает ползучесть. Я. М.

58952. **Влияние воздухововлечения на прочность и стойкость бетона. Ямбор, Жиграи, Микушка** (Vplyv prevzdušenia na odolnosť a trvanlivosť betónu. Jambor Jaromír, Žigrai Jozef, Mikuška Jan), Inžen. stavby, 1956, 4, № 1, 2—7 (словац.; рез. русс., нем.)

Применение воздухововлекающей добавки «вусал» позволяет повысить стойкость бетона к воздействию агрессивных вод, вызывающих выщелачивание, и значительно повысить прочность бетона при частых сменах замораживания и оттаивания, что делает целесообразным расширить применение этой добавки. См. также РЖХим, 1954, 45324. Е. С.

58953. **Диаграмма для составления бетонных смесей. Клаусен** (Diagram for foreløbig betonproportionering. Clausen Harry), Beton og jernbeton, 1956, 8, № 1, 53—56 (дат.)

58954. **Определение прочности бетона и цемента на основании испытания 3- и 7-дневной прочности. Малиновский** (Przewidywane wytrzymałości betonu i cementu na podstawie próby wytrzymałości 3- i 7-dniowej. Malinowski Roman), Mater. budowl., 1955, 10, № 11, 311—314 (польск.)

Предлагается номограмма для упрощенного графич. расчета 28-дневной прочности по 3- и 7-дневной и предсказания 90-дневной прочности. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40379. Е. С.

58955. **Влияние некоторых свойств портландцемента на прочность бетона. Уэмура, Цумура, Тюдо** (コンクリートの耐久性におよぼすセメントの品質の影響の一考察・植村次郎，津村宗治，中堂昭)，窯業協會誌，Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 699, 555—560 (япон.)

58956. **Предварительно напряженный бетон. Мирчев** (Предварително напрегнат бетон. Мирчев Славчо), Строителство, 1955, 2, № 12, 4—10 (болг.)

Для изготовления предварительно напряженного бетона применяются заранее приготовленные конструкции со сквозными отверстиями, в которые помещаются кабели, напряженные спец. машинами. После этого в отверстия под давлением подается цементный р-р. Рассмотрены применяемые в ряде стран спо-

собы натяжения кабелей, оборудование для этой цели и приведены примеры крупных сооружений из предварительно напряженного бетона с кабелями. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40433. В. Р.

58957. **Органические добавки к бетонам. Пшемецкая, Зугрэвеску** (Aditivi organici pentru betoane. Pşemeţchi Valeria, Zugrăvescu Simona), Rev. chim., 1956, 7, № 1, 39—44 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор органич. добавок к бетону, применяемых в СССР и в других странах. Описываются механизм действия и влияние на снижение себестоимости бетонов, улучшение их качества, механич. свойств и обрабатываемости следующих групп добавок: воздухововлекающих, пластифицирующих, добавок для поверхностной защиты в процессе твердения и добавок для защиты от проникновения воды в бетон. Я. М.

58958. **Замешивание бетона при низких температурах. Шарро** (Toevoegingen aan betonspecie bij lage temperaturen. Scharroo P. W.), Cement, 1955, 7, № 9—10, 235—236 (голл.)

Описаны методы понижения т-ры замерзания воды затворения добавкой солей, а также способы ускорения схватывания, изменения теплоты твердения добавлением хлорной извести к бетону. К. Г.

58959. **Заливка каналов в предварительно напряженном бетоне. Виссер** (De injectie van kanalen in voorgespannen betonelementen. Visser B.), Cement, 1956, 8, № 13—14, 343—345 (голл.)

По данным докладов на Конгрессе по напряженному бетону в Амстердаме в 1955 г. изложены требования к р-ру для заливки, выбор способа и организация работ, в том числе в зимних условиях. К. Г.

58960. **Строительные детали из легкого бетона. Стеллингверф** (Bouwelementen van licht beton. Stellingwerff J.), Cement, 1956, 8, № 13—14, 305—310 (голл.)

Описаны состав легкого бетона и произ-во из него деталей. К. Г.

58961. **Вибрирование пластичного бетона. Дикке** (Trillen van plastische betonspecie. Dicke D.), Cement, 1956, 8, № 13—14, 331 (голл.)

58962. **Реологические свойства бетона. Ланбо** (Nogle traek af betons reologi. Landbo Johannes), Beton og jernbeton, 1956, 8, № 1, 1—31 (дат.; рез. англ.)

Приведены краткие данные о реологич. свойствах бетона. Рассматриваются вопросы об усадке и ползучести бетона. Предлагается теория, по которой усадка бетона рассматривается как функция условий выдерживания бетона (относительной влажности) и времени. Вследствие явления ползучести связываются с усадкой. Обсуждаются отношения между усадкой и ползучестью. Приводятся соображения об определении деформаций бетона. П. З.

58963. **Завод асбестовых теплоизоляционных изделий.—** (An asbestos thermal insulation factory.—). Engng and Boiler House Rev., 1955, 70, № 12, 416—419 (англ.)

На 14 з-дах Английская асбест. компания изготовляет из южно-африканского и канадского асбеста разнообразный ассортимент изделий для тепловой изоляции. Наиболее важным предприятием компании является з-д Баркинг с его лабораторией и небольшим штатом химиков. Изоляция из асбеста выпускается в виде блоков, листов, труб (цельных или составляемых из двух половин) и матов. Практика установила большое различие в волокнах асбеста типа хризотила и амфибола. Считается, что волокна 1-го типа внутри пустые, а волокна 2-го сорта — сплошные. Волокна амозита и голубого асбеста скручены и блестящи. 1-й операцией является «распушивание» асбеста, после которой примесь породы в асбесте может быть удалена продувкой. Уносимое воздухом волокно улавливается в циклонах. Материал прокатывается затем во влажном состоянии в листы желаемой толщины (составляемых из нескольких слоев) при одновременной обработке и обрызгивании хим. составами. Для изоляции паровых котлов, турбин, нагревателей воздуха изготовляются соответствующим образом изогнутые изделия. Блоки, трубы или их корытообразные половинки проходят затем сушку. Применяется и изоляция асбестовым шнуром. З. Л.

58964. **Производство шифера и асботруб на песчанистом цементе. 1. Технологический процесс. Беркович Т., Рабинов И., Солнцева В., Смирнов Н. 2. Экономические преимущества. Шнейдер В.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1955, № 11, 4—6

Адгезионная способность молотого песка к волокнам асбеста в водн. суспензии составляет 87%, песчанистого цемента — 95%. Вследствие отсутствия у зерен кварца способности отщеплять тонкие колл. фракции, улучшаются фильтрационные свойства асбоцементных суспензий. Готовые изделия имеют прочность и морозостойкость такую же, как при применении портландцемента, коробление в три раза ниже, водопоглощение несколько выше. Е. С.

58965. **Искусственные плиты на основе цемента Сореля. Кайзер** (Kunststeinplatten auf Sorelzementbasis. Kaiser Rudolf), Silikattechnik, 1956, 7, № 1, 31—32 (нем.)

Описание опытных работ по использованию сланцевой муки (отходы при добыче тюрингских кремнекислых глинистых сланцев), затворенной на смеси обожженного кизерита и р-ра хлористого магния, для изготовления стеновых плит. Оптимальная прочность изделий составляла ~200 *кг/см*² В лабор. условиях удалось изготавливать пластины длиной 2 *м*, шириной 80 *см*, толщиной 8—6 *мм* При опускании прогретых плит в жидкий парафин достигалось уменьшение водопоглощения плит до 0,7%. Годичное испытание изделий при различных метеорологич. условиях показало их пригодность в качестве кровельного покрытия. Е. Ш.

58966 К. **Физическая химия силикатов. Сб. статей.** Перев с англ. и нем. Ред. **Торопов Н. А. М.,** Изд-во ин. лит 1956, 303 стр., илл., 14 р.

58967 К. **Обслуживание печей для обжига извести и гидраторов. Лещинский** (Obsługa pieców wapiennych i lasowników wapna. Leszczynski Stanisław Warszawa, PWT, 1955, 59 s., il., 2. 50 zł) (польск.)

58968 К. **Практикум по химии силикатов. Гивеш, Крайчи, Ваниш** (Cvičenia v silikátovej chémii. Hiveš L., Krajčí S., Vaniš M. Bratislava, SVTL, 1955. 213 (1) s., 7.60 Kčs.) (словац.)

58969 К. **Дорожный бетон с добавками хлористых солей. Иванов Ф. М., Овчаров В. И. М.,** Автотрансиздат, 1956, 60 стр., илл., 1 р. 95 к.

58970 К. **Литой бетон. Биллиг** (Precast concrete. Billig Kurt. London, Macmillan, 1955, XVI, 341 pp., ill., 32 sh.) (англ.)

58971 Д. **Исследование камнеподобных алюмосиликатных пород северо-востока Китая как сырья для производства бесшамотных, малошамотных и высокоглиноземистых огнеупоров. Александрова Т. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956

58972 Д. **Исследование процессов, происходящих при переработке мелового мергеля на местные вяжу-**

щие и изделия автоклавного твердения. Парфенов В. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1955

58973 П. **Обработка каолина. Берторелли** (Treatment of kaolin. Bertorelli Orlando Leonard) [J. M. Huber Corp.]. Пат. США 2710244, 7.06.55

Сухой тонкоизмельченный каолин смешивают и дают прореагировать с газообразным NH_3 или продажным NH_4OH (0,05—0,1% NH_3 от веса каолина). М. К.

58974 П. **Способ переработки слюды. Эйхенауэр** (Verfahren zur Aufbereitung von Glimmer. Eichenauer Fritz). Австр. пат. 180228, 25.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 28. 6596 (нем.)]

Слюду расщепляют в очень тонкие пластинки без применения высоких т-р при сохранении ее структуры и свойств. Увлажненные, предпочтительно водой, частицы слюды подвергают воздействию т-р ниже 0° (в данном случае многократному). Замораживание может проводиться до или во время механич обработки слюды (расщепление, перемешивание, прессование и т. п.). В. Ш.

58975 П. **Оптическое стекло. Вейссенберг, Бредов, Мейнерт** (Optical flint glass Weissenberg Gustav, Bredow Heinz, Meinert Norbert) [Ernst Leitz, G. m. b. H.]. Пат. США, 2723203 8.11 55

Оптическое стекло состоит в основном из расплава, содержащего ~47,6—94,2 вес.% ортофосфата Pb и ~4,7—9 вес.% не менее чем одного метафосфата из, по крайней мере, одного элемента второй группы периодич. системы (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn и Cd) и фосфата In в кол-ве 47,6 вес.%. Н. П.

58976 П. **Оптическое стекло. Бергер** (Optisches Glas Berger Edwin) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen]. Пат. ФРГ. 922374, 13.01 55

Для получения оптич. стекол со значениями $n_D >$ $>1{,}86-0{,}004\ \nu$ предлагается вводить, наряду с другими окислами, борный ангидрид, 2-валентные окислы и окись лантана, с целью предотвращения склонности к кристаллизации и обеспечения хорошей кислотостойкости. При этом содержание борного ангидрида не превышает 25%, содержание щел.-зем. окислов вместе с окисью Zn и окисью Pb составляет $\geqslant 45\%$, а окиси лантана $\leqslant 20\%$. Разъедание огнеупора этими стеклами значительно снижается путем введения окислов Th, Sn и Ti каждого в отдельности или их смеси. Для предотвращения склонности стекол к кристаллизации рекомендуется, чтобы общее содержание 5-валентных окислов и кремнезема не превышало 20%. В качестве примера приведены составы трех стекол, содержащих одинаковые кол-ва (в вес. %): SiO_2 16,4; B_2O_3 17,8; Al_2O_3 1,4; As_2O_3 1,0; BaO 48,4; La_2O_3 5,0, но отличающихся тем, что в первом стекле содержится также 10% ThO_2, во втором 10% SnO_2, в третьем 10% Ta_2O_5. С. И.

58977 П. **Оптическое стекло. Вейссенберг, Мейнерт** (Optisches Glas. Weissenberg Gustav, Meinert Norbert) [Ernst Leitz G m. b H.]. Пат. ФРГ 936472, 15.12.55

Патентуются составы оптич. кронов, обладающих средним показателем преломления и очень малой дисперсией. Эти стекла содержат не менее одного метафосфата щел.-зем. металла, по крайней мере один окисел элемента II и III группы периодич. системы и (или) не менее одного ортофосфата щел.-зем. металла. Приведено 45 составов оптич. стекол с указанием значений их показателей преломления и дисперсии. С. И.

58978 П. **Изделия из электропроводящего стекла и способ их получения. Джаффе** (Elektrisch leitfähige Gagenstände aus Glas und Verfahren zu ihrer Herstellung. Jaffe Mary Schuster) [General Electric Co.]. Пат. ФРГ, 934848, 3 11.55

Изделия из стекла или из других температуроустойчивых стеклообразных материалов со стабильным, нерастворимым в воде прозрачным и электропроводящим покрытием из соединения индия характеризуются тем, что это соединение обладает показателем преломления <2,0 (1,5—1,8). Токопроводящее покрытие может представлять собою фторсодержащее соединение индия In; в качестве активатора соединение индия может содержать 4—16 мол.% Sn; покрытие может наноситься на стекло в виде индий-трифторацетатного лака, разлагающегося при 600° с образованием проводящей пленки. С. И.

58979 П. **Способ получения немутнеющих стекол с прозрачным электропроводящим покрытием. Джанг** (Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen trübungsfreiem Glas mit einem transparenten, elektrisch leitenden Überzug. Junge Albert Edward) [Pittsburgh Plate Glass Co.]., Пат. ФРГ 929390, 27.06.55

Кальциево-натриевое стекло состава (в вес.%): SiO_2 50—75, Al_2O_3 0—20, Na_2O и (или) K_2O 10—35, CaO и (или) MgO 5—25, причем кол-во $CaO \geqslant 5$, нагревается выше 250°, но ниже точки размягчения. Затем стекло наносится кремнефтористоводородная к-та, а затем разлагающееся при т-ре 260—650° $SnCl_2$. На обработанной таким способом поверхности стекла образуется прозрачная электропроводящая пленка окисла. В процессе термич. обработки стекло не мутнеет и в нем не получается других оптич. дефектов. Приведены примерные составы стекол и указаны способы приготовления материалов для их обработки. С. И.

58980 П. **Приспособление для получения светорассеивающего внутреннего покрытия в полых стеклянных изделиях, в частности для электроламп. Гессел** (Vorrichtung zur Herstellung lichtstreuender Innenüberzüge an Glashohlkörpern, insbesondere an Glühlampenkolben. Gessel Gerrit van) [Philips Patentverwaltung G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927710, 16.05.55

В изделия вводится при помощи горелок газообразный этилсиликат, сгорающий в атмосфере O_2. Для завихрения продуктов сгорания во внутреннее пространство сосуда вводится дополнительный воздух под давлением. С. И.

58981 П. **Стекла для высокопроводящих стеклянных электродов для измерения pH. Шваба** (Verfahren zur Herstellung von Glas für hochleitfähige Glaselektroden zur pH-Messung. Schwabe Kurt) Пат. ГДР 9593, 09.04.55

Установлено, что можно значительно повысить электропроводность стекол состава (в %): SiO_2~72, Na_2O 20—22, CaO_3 6—8, применяемых для определения pH путем замещения в них части SiO_2 одним или несколькими окислами тяжелых металлов, напр. V_2O_5, Cr_2O_3, UO_2. Приведены составы стекол, наиболее пригодных для измерения определенных величин pH, и показано влияние этих окислов на электропроводность стекол. С. И.

58982 П. **Безосколочные слоистые стеклянные конструкции и метод их изготовления. Гейзер** (Laminated safety glass structures and method of making the same Gaiser Romey A.) [Libbey—Owens—Ford Glass Co.]. Пат. США, 2697675, 21 12.54

Безосколочная слоистая стеклянная секция состоит по крайней мере из одного стеклянного листа, слоя нехрупкого термопластичного материала, плотно связанного с ним, и слоя разделяющего материала, расположенного между стеклом и пластиком и покрывающего полосу стеклянного листа. Слой выступает за пределы листа непрерывной кромкой и препятствует сое-

динению пластика со стеклом по площади, занимаемой указанным разделительным материалом. И. М.

58983 П. Электропечь для варки стекла. Дуглас (Four électrique de fusion du verre. Douglas Ronald W.) [The General Electric Co., Ltd]. Франц. пат. 1083277, 6.01.55 [Verres et réfract., 1955, 9 № 2, 108 (франц.)]

Печь отличается тем, что погружающиеся в стекло электроды из Mo, W или графита располагаются наклонно к вертикальным стенкам печи примерно на 45—60° и могут, по желанию, вставляться в печь или выниматься из нее. Благодаря большому углу наклона электродов увеличивается размер их поверхностей, обращенных друг к другу, в значительно большей степени, чем это было бы при горизонтально расположенных электродах. Это позволяет повысить плотность тока на единицу площади электрода и дает возможность увеличить общую силу тока, проходящего через стекломассу, без повреждения электродов. Стекло в ванной печи должно покрывать электроды; если вынуть электрод, то расплавленное стекло затекает в наклонный проход, застывает и образует пробку. С. И.

58984 П. Способ нагревания стеклянных изделий в специальной печи (Fremgangsmåde ved genopvarmning af glasgenstande og ovn til brug ved fremgangsmåden) [A/S Holmegaards Glasvaerk.]. Дат. пат. № 79534, 11.07.55

Способ нагревания стеклянных изделий в печи, обогреваемой топливом, содержащим S или сернистые соединения, отличается тем, что воздух для горения и восстановитель подаются через трубу с регулирующим вентилем, устье которой находится в непосредственной близости от рабочего окна печи; в качестве восстановителя применяют газообразное или жидкое топливо. В случае применения газообразного восстановителя труба, его подающая, заканчивается перфорированным кольцом, расположенным на периферии окна печи. Добавление к воздуху восстановителя снижает содержание SO_3 в продуктах горения и предупреждает образование налета сульфата на поверхности нагреваемых в печи стеклянных изделий. К. Г.

58985 П. Получение свободных от царапин поверхностных слоев на стеклянных и других силикатных изделиях. Бергер, Гефкен, Шефер (Herstellung kratzerfreier Oberflächenschichten auf Glas und anderen silikatischen Gegenständen. Berger Edwin, Geffcken Walter, Schäfer Harald) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 924342, 28.02.55

Способ отличается тем, что для обработки поверхности применяется травильный р-р, оказывающий сильное коагулирующее действие на продукты растворения. Приведены различные составы травильных р-ров и описано их действие на поверхность стекла и силикатов. С. И.

58986 П. Стеклянное волокно. Тид, Тули (Glasfiber. Tiede R. L., Tooley F. V.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Швед. пат. 149678, 19.04.55

Предлагается состав стекла для произ-ва стекловолокна (в вес.%): SiO_2 50—62; $TiO_2 + ZrO_2$ 5—25; B_2O_3 до 12; Na_2O 10—20; Al_2O_3 до 10; F до 8; содержание ZrO_2 не должно превышать 16. С. И.

58987 П. Способ обработки стеклянного волокна раствором аммиака, содержащего ненасыщенный силан. Бифелд (Method of treating glass fibers with an ammonium hydroxide solution containing a silane unsaturated. Biefeld Lawrence P.) [Owens — Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США, 2723210, 8.11.55

В целях улучшения адгезии смол к стеклянному волокну последнее обрабатывается р-ром NH_4OH, имеющим pH 4—10 и включающим небольшое кол-во силана, содержащего 1—3 гидрополимеризующейся группы и группу из 2—8 атомов C в алифатич. группе, которая содержит ненасыщ. углеродную связь. С. И.

58988 П. Формование диафрагм репродукторов и других изделий из стекловолокнистых материалов и термореактивных смол. Уолз (Shaped article of mineral synthetic fibrous fabric and process for the production thereof. Walz H. P. H.). Англ. пат. 709397, 26.05.54

Изделия криволинейной формы, напр. микрофоны или репродукторы, изготовляются из стеклянной ткани, волокна которой покрываются (до или после тканья) термореактивной смолой, состоящей из продуктов конденсации многоядерных многоосновных фенолов с эпихлоргидрином, имеющим концевые группы окиси этилена. Смола может быть нанесена на стеклонити в процессе их вытягивания или, в виде р-ра в ацетоне, на стеклянную ткань. Прессование изделий производится в нагреваемых формах при небольшом давлении. Приведены также соображения по изготовлению фильтров и сит. С. И.

58989 П. Стеклянные маты и изделия из них. Филипс (Process of forming a mat of glass fibers and article produced thereby. Philipps Thomas E.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2723209 8.11.55

Пористые маты из стеклянного волокна (СВ) получаются путем пропитки отдельных слоев СВ латексом из сополимера бутадиена с акрилонитрилом в сочетании с фенольной смолой, которая получается р-цией фенола или фенольных соединений из группы многоатомных фенолов или крезолов с формальдегидом в водн. среде. На 1 вес. ч. фенольной смолы берут 1—3 вес. ч. сополимера бутадиена с акрилонитрилом. Пропитанные стекломаты нагреваются при 121—232°, в результате чего связующее проникает в промежутки между СВ и получается однородный отвержденный материал. С. И.

58990 П. Стеклянные панели (Glass panels) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 708242, 5.05.54

Многослойная панель состоит из нескольких слоев заполнителя из пластич. материала (напр., поливинилбутираля) в виде сандвичей, прокладываемых стеклянной тканью и обклеиваемых снаружи двумя листами стекла. С. И.

58991 П. Способ производства ткани из стеклянного волокна (Procédé de confection d'un tissu en fils de verre) [Colcombet, Fois et Cie]. Франц. пат. 1082070, 27.12.54 [Ind text., 1955, № 819, 140—141 (франц.)]

Патентуется способ произ-ва эластичной, мягкой ткани из стеклянного волокна, заключающийся в том, что стеклянное волокно навивается на нити из органич. волокон, после чего последние удаляются хим. и термич. обработкой; напр. для удаления хлопчатобумажной нити достаточно обработать ее предварительно хлористым Al, а готовую ткань нагревать при повышенной т-ре. После удаления нитей из органич. волокон остается ткань, состоящая только из стеклянных нитей спиралевидной формы, отличающаяся мягкостью и эластичностью. С. Б.

58992 П. Усовершенствованные защитные трубки для термопар. Борель, Борель (Perfectionnement aux enveloppes destinées à isoler des gaz un espace déterminé dans un four. Borel A. C. E., Borel J. P.). Франц. пат. 1086966, 17.02.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 3, 164—165 (франц.)]

Дано описание трубок, предназначенных для защиты термопары, помещенной в газовую атмосферу ванной

печи. Термопара помещается во внутреннюю металлич. или керамич. трубку, которая заключена в наружную трубку из того же материала. Пространство между этими двумя трубками заполняется газонепроницаемым материалом, представляющим собой стекло следующего состава (в вес.%): SiO_2 68, Al_2O_3 4, Fe_2O_3 0,7, CaO 6, MgO 0,5, Na_2O 13, K_2O 7,3, B_2O_3 0,5. Соединенные между собой таким образом защитные трубки выдерживают т-ру 800—1200°. Защитные керамич. трубки могут заполняться стеклом типа пирекс следующего состава (в %): SiO_2 80, Na_2O 4, K_2O 1, Al_2O_3 2, Fe_2O_3 0,4, CaO 0,5, MgO 0,1, B_2O_3 12. С. И.

58993 П. Изготовление плиток и других изделий из стеклянного боя и синтетических смол. Бельмондо (Procédé pour la fabrication de plaques, plaquettes et autres objets en aggloméré de fragments de verre et de résines synthétiques. Belmondo C.). Франц. пат. 1087865, 1.03.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 4, 204, (франц.)]

Стеклянный бой смешивают со смолой (полиэфирной) и подвергают вибрации посредством ультразвука в целях уменьшения пустот и для ускорения полимеризации смолы. Процесс изготовления плиток можно осуществлять, укладывая смесь на полированные металлич. пластинки, благодаря чему наружная поверхность получается очень гладкой и блестящей; другая же сторона плиток остается шероховатой, что способствует их приклеиванию посредством вяжущих материалов (гипс, цемент и др.). Применяя окрашенный бой и бесцветную смолу, можно получать весьма эффектные покрытия для строительных целей. С. И.

58994 П. Белая краска для маркировки стекла. Галлуп, Полти (White glass marking ink and method of marking glass therewith. Gallup John L., Palty George) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2723205, 8.11.55

Метод маркировки состоит в нанесении на поверхность стекла пленки из смеси (в вес. ч.): двуокиси Ti 8, эвтектики бората Pb 12 и глицерина 20. Поверхность стекла затем нагревается до 425—700°. Н. П.

58995 П. Конденсатор. Класенс (Condenser. Klasens Hendrik A.) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Канад. пат. 510780, 8.03.55

Шихта для изготовления керамич. диэлектрика для конденсатора содержит окислы Ba, Ti и Zr, причем (в мол %): BaO 50—58, TiO_2 20—35 и добавку плавня в кол-ве <10% от веса шихты. При этом шихта может обжигаться до формования при 1000—1300°. После формования (без добавки) обжиг при 1200—1500°. И М.

58996 П. Метод нанесения слоя диэлектрика на проводящую основу путем выпаривания. Штейнер (Verfahren zum Aufdampfen einer Dielektrikumschicht auf leitenden Unterlagen. Steiner Ernst) [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 937212, 29.12.55

Метод нанесения (путем выпаривания) слоя диэлектрика, в особенности из металлич. окислов (напр., TiO_2, Al_2O_3 и т. д), а также смесей окислов Al_2O_3 и SiO_2, TiO_2 и SnO_2, SnO_2 и PbO, TiO_2 и PbO, на проводящую основу (напр., металлич. фольгу), заключается в том, что во время процесса выпаривания металлич. основа нагревается до т-ры >200°. При этом удается нанести относительно плотный слой диэлектрика (с одной или с двух сторон) толщиной до 10 μ. Г. М.

58997 П. Керамические детали. Хиллер (Keramisches Formteil). Hiller Erich) [Steatit-Magnesia A.-G.]. Пат. ФРГ 932846, 12.09.55

Многие керамич. детали, особенно для электроизоляции, снабжены одной или несколькими полостями, перпендикулярно расположенными к направлению давления при пластич. формовании или при прессовании деталей. Эти полости отформовываются одновременно снизу и сверху изделия соответствующими выступами на верхней и нижней частях матрицы. С. Т.

58998 П. Оксидный ферромагнитный материал. Фаленбрах, Хейстер (Oxydischer ferromagnetischer Werkstoff. Fahlenbrach Hermann, Heister Walter) [A.-G. für Unternehmungen der Eisen- und Stahlindustrie]. Пат. ФРГ, 927259, 2.05.55

В оксидных материалах, обладающих свойствами постоянного магнита, содержание Fe_2O_3 составляет 75—90 вес.%, остальное — BaO. Наиболее подходящим является материал, состоящий из 17 вес. %. BaO и 83 вес.% Fe_2O_3. Замещение некоторой части Fe_2O_3 на MnO позволяет повысить остаточный магнетизм на 300—500 *гс*, а частичное замещение Fe_2O_3 на Cr_2O_3 повышает коэрцитивную силу на 300 *э*. Смесь, состоящая из Fe_2O_3, BaO, MnO и Cr_2O_3, обжигают в течение 2 час. при 1100° и используют для изготовления постоянных магнитов. Патентуется состав оксидного ферромагнитного материала, состоящего из феррита Ba, содержащего Fe_2O_3, MnO и Cr_2O_3. Материал может содержать 5—40 (чаще 10—25 вес.%) BaO и 1—10 (чаще 2—5 вес.%) MnO и остальное Fe_2O_3, а также может содержать 5—40 (чаще от 10 до 25 вес.%) BaO и от 2 до 20 (чаще от 4 до 8 вес.%) Cr_2O_3 и остальное Fe_2O_3. А. Б.

58999 П. Нелинейные сопротивления. Сюше (Non-Linear resistances. Suchet Jacques) [Co. Generale de Telegraphie Sans Fil.]. Пат. США,2714096, 26.07.55

Нелинейное сопротивление представляет собой отформованную спекшуюся массу тонкоизмельченного SiC и 20—40% полупроводящего окисла, частично восстановленного и по своей кристаллич. структуре дефектного в отношении кислорода и выбранного из группы, состоящей из низших окислов V, Zn и Ti. И. М.

59000 П. Полупроводник для разрядника (Spark gap semi-conductors) [Bendix Aviation Corp.]. Австрал. пат. 164511, 25.08 55

Керамический полупроводник, применяемый для разрядников, составляется на основе карбида кремния и, кроме этого, содержит три-кальций пентаалюминат. И. М.

59001 П. Способ изготовления полупроводниковых материалов. Хайман, Дам, Класенс (Verfahren zur Herstellung halbleitenden Materials. Haayman Pieter Willem, Dam Reynier Willem, Klasens Hendrik Anne) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 929350, 23.06.55

Для получения полупроводниковых материалов с уд. электрич. сопротивлением, не превышающим 10^6 *ом см*, предлагается способ, по которому готовится масса на основе $BaTiO_3$, содержащая добавки одного или нескольких элементов: Y, Bi, редкоземельных металлов, Sb, W — в виде соответствующих соединений. Прессованные из такой массы изделия подвергаются термообработке при т-ре 1050—1500°, чаще при 1300—1400°, в атмосфере, в которой парциальное давление O_2 составляет ⩽0,05 *мм* рт. ст. Уд. электрич. сопротивление материала зависит от кол-ва и вида вводимых добавок. Для получения представляющих практич. ценность значений уд. электрич. сопротивления ρ и температурного коэфф. уд. электрич. сопротивления $tk\rho$ на моль $BaTiO_3$ вводят до 1,5 ат.% Y и (или) Bi и ⩽0,8 ат.% остальных металлов. Редкоземельные металлы могут вводиться в виде соответствующих смесей технич. продуктов. Добавка La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er и других редкоземельных металлов оказывает примерно одинаковое влияние на свойства материала.

Обжиг производится в атмосфере воздуха или азота, углекислоты, благородного газа, в которых парциальное давление кислорода не превышает 0,05 *мм* рт. ст. Полученные таким образом материалы могут иметь $tk\rho = 20\%$ на 1°. Исходные материалы должны быть свободны от примесей K, Na, Cu, Mn, Cr. В общем случае оказывается выгодным вводить избыток TiO_2, однако при этом необходимо повышать т-ру обжига. Ba в исходной сырьевой смеси может быть наполовину заменен St, до 1/3 Ca, до 1/6 Pb; Ti может быть заменен до 1/5 Si, Zr или Sn, до 1/10 Ge. Добавки SiO_2 и борной к-ты снижают т-ру обжига, а иногда и уменьшают ρ. В качестве исходных материалов можно брать окислы соответствующих металлов или такие соединения, которые при нагревании превращаются в окислы (карбонаты и др.). Из 38 различных составов, приведенных в патенте, помещены 6 (в табл.), для которых также дается графич. изображение зависимости $\rho = f(t)$

№ шихт	Добавка, ат, %	ρ ом·см	$tk\rho$, % на 1°C	Интервал т=р в°C
3	Bi 0,6	1800	3,7	100 180
17	W 0,33	2800	26	110 130
23	La 0,5	16400	6,9	−5 80
26	W 0,33	2800	18	125 150
32	La 0,5	186	0,45	60 140
33	W 0,33	600	4,5	60 180

Обжиг составов 3,17, 23, 26, 33 производился при т-ре 1320° с выдержкой 2 часа в окислительной среде; состав 32 обжигался при т-ре 1400° и в среде CO_2. Состав шихт в мол. %: № 3 — 50 BaO + 50 TiO_2; № 17—48,25 BaO + 51,75 TiO_2; № 23 — 30,63 BaO + + 18,37 SrO + 51TiO_2 + 2 вес % SiO_2; № 26 — 47,03 BaO + 2,47 PbO + 50,5 TiO_2; № 32 — 49,5 BaO + + 43 TiO_2 + 7,5 ZrO_2; № 33 — 49,5 BaO + 48 TiO_2 + + 2,5 SnO_2 + 0,5 вес % SiO_2. А. Б.

59002 П. Способ соединения изделий из кремнеземистых масс. З и г л е р (Method for bonding silica bodies. Z i e g l e r A r t h u r W.) [Bell Telephone Lab., Inc.]. Пат. США 2709147, 24.05.55

На гладкие матовые поверхности соединяемых изделий наносят слои In, которые полируют; обработанные поверхности накладывают одна на другую, помещают в вакуум-камеру и нагревают. Г. М.

59003 П. Состав для изготовления кирпичей, плиток или для строительства дорог. Д ж е н к и н с (Composition for making bricks, tiles or roads. J e n k i n s F. A. E.) Австрал. пат 159273, 28. 10.54

В произ-ве прессованных стандартных кирпичей, плиток, блоков или других аналогичных изделий, а также при строительстве дорог к обычному песку (80—95 вес. %) и прессующимся изделиям добавляют смесь силиката Na (5—20 вес.%), $KMnO_4$ (1—5 вес. %) а также смесь (0,75—5 вес.%), состоящую (в *г*) из: соляной к-ты (33%-ной) 113,3, $ZnCO_3$ 33,96, $CaCO_3$ 14,17. Указанными в-вами пропитывают прессуемые изделия, а также цемент, используемый при строительстве дорог. Н. С.

59004 П. Способ понижения сопротивления удару и излому гипсовых форм, применяемых для зубоврачебных целей. Б ь я р ш (Verfahren zur Herabsetzung der StoB — bzw. Bruchfestigkeit von Gipsformen für sahnärztliche Zwecke. B j a r s c h B e n n o O t t o). Пат. ФРГ 929349, [Zement-Kalk-Gips, 1955, 8, № 9, 342 (нем.)]

Способ отличается тем, что к гипсовому вяжущему добавляется твердый заполнитель с величиной зерна ~0,3 *мм*, не сцепляющийся с вяжущим. В качестве другого варианта этого способа к вяжущему добавляются перед затворением в качестве заполнителя преимущественно круглые прочные тела (зерна кварца или песка, стеклянные или металлич. бусины) Е. Ш.

59005 П. Усовершенствование огнеупорного жидкого раствора гипса, используемого в строительстве (Perfectionnements aux coulis réfractaires pour constructions) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1071973, 7.09.54 [Verres et réfract, 1955, 9, № 1, 13 (франц.)]

К жидкому р-ру гипса, предназначенному для образования соединений между материалами каменной кладки печей, добавляют зерна кремнезема (или глинозема) и небольшое кол-во одного или нескольких гидрофильных коллоидов (клей, желатина, альгината и т. п.). Добавление к жидкому р-ру гипса очень небольшого кол-ва смачивающих продуктов (напр. тинола) дает возможность замедлить процесс схватывания гипса. Г. М.

59006 П. Способ карбонизации изделий на основе гидравлических вяжущих (Procédé de carbonatation des produits á base de liants hydrauliques) [Séailles J. C. et Séailles P.]. Франц. пат. 1079973, 6.12.54 [Rev. matér constr. et trav. publics, 1955, № 475, d17 (франц.)]

Отформованные изделия на основе портландцемента или глиноземистого цемента обрабатывают для увеличения твердости, водостойкости и непроницаемости полированной поверхности насыщ. р-рами $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 или их смесью. И. С.

59007 П. Способ получения глинозема, портландцемента и сернистого ангидрида. Г р и с б а х, Ш т р а с с е н, Н и х у с (Verfahren zur Gewinnung von Tonerde, Portlandzement und Schwefeldioxyd. G r i e s s b a c h R o b e r t, S t r a s s e n H e i n r i c h z u r, N i e h u u s H a n s). Пат. ГДР 7741, 2.08.54

Способ получения глинозема, портландцемента и сернистого ангидрида из содержащего глинозем сырья, сульфата Ca, сульфата Al и кокса отличается тем, что к сырьевой смеси добавляются содержащие известь неорганич. в-ва, реагирующие с сульфатом Al с образованием гипса и основного алюминиевого сульфата, и тем, что часть содержащего известь сырья заменяется соответствующими соединениями Ba. Е. Ш.

59008 П. Пластический состав. Л о р е н з (Plastic composition. L o r e n z J o h n). Пат. США 2695850, 30.11.54

В белый портландцемент вводится из расчета 11—34 *г/кг* цемента добавка, состоящая из смеси Na_2SiO_3 с одним из соединений: NaOH, Na_2CO_3 или $NaHCO_3$. В. Г.

59009 П. Способ придания щелочестойкости кислотостойкому цементу и бетону. Х и м с у э р т, Х ь ю з (Sätt att göra cement eller betong, som äro motståndskraftiga mot syror, motståndskraftiga även mot alkalier. H i m s w o r t h F. R., H u g h e s H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 150451, 21.06.55

Способ придания щелочестойкости кислотостойкому цементу и бетону, состоящему из инертного заполнителя и вяжущего из водорастворимого силиката и ускорителя твердения, отличается тем, что к цементу или бетону добавляют термопластич. материал и нагревают до т-ры, при которой плавится термопластич. материал, но не ниже, чем до 100°, напр. до 125°. К. Г.

59010 П. Пылевидная ускоряющая твердение и морозозащитная добавка к растворным и бетонным смесям. Ф л е й т м а н (Pulverförmiger Schnellhärter

und Frostschutzmittel für Zement — und Betonmörtel. Fleitmann Theodor) [August Wilhelm Andernach K. G.]. Пат. ФРГ, 936318, 7.12.55

Добавление к пат. ФРГ 897969 (РЖХим, 1955, 4334). В качестве пылевидной добавки патентуется смесь сульфата 2-валентного металла (Mg, Zn, Cd или Ca) с $SrCl_2$ или $BaCl_2$. $CaSO_4$ и $BaCl_2$ берутся в стехиометрич. кол-вах. Смесь солей растворяется в воде затворения, причем перемешивание смеси продолжается до окончания р-ции. Е. Ш.

59011 П. Метод изготовления покрытия для стен из пористого бетона. Крац, Крац (Verfahren zum Herstellen von Überzügen auf Wänden aus Porenbeton. Kratz Jakob, Kratz Erich). Пат. ФРГ 934693, 3.11.55

Метод отличается тем, что стены из пористого бетона грунтуются красочным составом, содержащим калийное раств римое стекло, затем на грунтовку наносится шпаклевка, состоящая из 1ч. (по весу) калийного растворимого стекла 23° Bé, 1 ч. р-ра натрового растворимого стекла 38° Bé, 0,3—0,15 ч. древесной муки и 0,5—2,5 ч. каменной муки, после чего стена подвергается флюатированию. Шпаклевка и флюатирование повторяются до достижения совершенно гладкой поверхности стены. Е. Ш.

59012 П. Покрытые пленкой заполнители для бетонных смесей Схаф (Coated aggregate granules for concrete mixtures. Schaaf C. F.). Австрал. пат. 163724, 14.07.55

Описан метод обработки легких заполнителей для бетонных смесей (кремнеземистого заполнителя, обожженной глины, хорошо обожженных котельных шлаков, доменного шлака и крупного вермикулита), заключающийся в покрытии частиц заполнителей пленкой из остатков топливной нефти, имеющей уд. в. 0,74—0,88. П. З.

59013 П. Способ получения пеношлаков или пеноматериалов из расплавов. Галлей-Хатчард (Verfahren zum Herstellen von Schaumschlacke oder schaumartigen Schmelzflüssen. Gallai-Hatchard Marcel) [Foamslag Limited]. Пат. ФРГ 935838, 1.12.55

Усовершенствован способ (РЖХим, 1956, 10530), по которому расплав выливается на подушку из пористого материала, после чего снизу в него вводится вода через систему отверстий в подушке. Вместо сложного процесса измельчения пеноматериала предлагается в еще неостывшую, раскаленную, но достаточно затвердевшую пористую массу снова вводить воду. При этом материал растрескивается и распадается на отдельные куски, величина которых зависит от скорости и кол-ва подаваемой воды. Для регулируемой подачи воды используется та же система, что и в стадии пенообразования. Л. Х.

59014 П. Производство пенобетона. Жуве (Procédé de fabrication d'un matériaue de construction cellulaire. Jouvet Victor). Швейц. пат. 297327, 1.06.54 [Zement-Kalk-Gips, 1955, 8, № 7, 25 (нем.)]

Органический пенообразователь и стабилизатор пены растворяются при подогреве. В горячий р-р вносятся алюминат Na, квасцы или другие материалы и после вспенивания производится смешение с цементным молоком. Напр., в 12 *л* воды растворяются при подогреве 700 *г* желатины, 300 *г* квасцов, 300 *г* канифолевой пасты, 300 *г* едкого натра и 200 *г* силиката Na и перед кипением смешиваются с предварительно подготовленной смесью 20 *г* алюминия, 16 *г* едкого натра и 250 *г* воды. Жидкость охлаждается добавлением 24 *л* воды и вспенивается. Пена смешивается при добавлении небольшого кол-ва р-ра сульфата Al с цементно-водной суспензией, состоящей из 200 *кг* цемента и 140 *л* воды. Е. Ш.

59015 П. Способ производства асбоцементных материалов. Фильчакова, Патцель (Zpusob vyroby osinkocementového zboží. Filčáková Elena, Patzel Josef). Чехосл. пат. 83884, 1.05.55

Способ произ-ва разных видов асбоцементных изделий из гидравлич. вяжущего и волокна на обыкновенных машинах (бумажных или прессах), причем часть вяжущего и асбестового волокна заменяется тонкомолотым отходом от выделения асбестового волокна от материнской породы (серпентина). Е. С.

59016 П. Способ производства легких строительных и изоляционных плит. Тувора (Zpusob výroby lehkých stavebních a isolačních desek. Tuvora Josef). Чехосл. пат. 84006, 1.02.55

Способ произ-ва легких строительных и изоляционных плит с применением измельченной древесины, стружек, опилок, измельченной коры от корообдирочных машин, костры, травы, осоки, соломы и шлака с применением в качестве вяжущего осажденного шлама из отбросных вод отстойников бумажно-целлюлозных ф-к. Е. С.

59017 П. Способ покрытия асбоцементных изделий. Джоббинс, Шварц (Process for cating asbestoscement products. Jobbins Howell S., Schwarz Walter J.) [The Patent and Licensing Corp.] Пат. США 2716619, 30.08.55

Для предотвращения выцветов на асбоцементных изделиях на их поверхность наносят слой прозрачной, бесцветной, нерастворимой в воде синтетич. твердой смолы в виде эмульсии, с последующей сушкой слоя для отгонки жидкой фазы. Смола берется в таком кол-ве, чтобы после сушки слой имел толщину 0,1—0,2 *мм*. З. Л.

59018 П. Метод обжига и спекания щелочноземельных гидратов или щелочноземельных окисей. Мейер, Эйзенхут, Зигль, Гобит (Verfahren zum Kalzinieren und/oder Sintern von Hydraten der Erdalkalien oder von Erdalkalioxyden. Meyer Karl, Eisenhut Franz, Siegl Adolf, Gobiet Viktor) [Rheinelbe Bergbau A.-G]. Пат ФРГ 936253, 7.12.55

Способ обжига и (или) спекания щел.-зем. гидратов или щел.-зем. окисей отличается тем, что влажные или увлажненные порошкообразные или зернистые материалы смешиваются с дисперсной смесью, состоящей из: а) горячего каменноугольного дегтя или пека с примесью угля, или каменноугольного пека, к которому в ряде случаев могут быть добавлены флюсы; б) диспергированных в воде глинистых материалов; в) $\geqslant$ 0 5, желательно 1—4%, одного или нескольких ароматич. соединений (не более чем трехцикличных), как-то нафталина, нафталина-сырца, антрацена, антрацена-сырца, фенантрена или фенантрена-сырца. Смесь формуется и обжигается. Каменноугольный деготь или пек заменяют полностью или частично пеком, содержащим ароматич. углероды, особенно пековое масло, или отходами, содержащими кумароновую смолу, или буроугольным пеком. Наряду или вместо диспергирующихся в воде глинистых в-в применяются смачиваемые водой или водопоглощающие в-ва, и (или) в-ва, приобретающие свойство смачиваться водой при наличии смачивающего агента, предпочтительно с величиной зерен от пыли до нескольких *мм*. Наряду или вместо многоциклич. соединений могут применяться и водн. конденсаты, выпадающие при очистке отходящих газов газовых и коксообжигательных з-дов. Е. Ш.

См. также: Силикаты 57755, 57844, 57846, 58410, 58477, 58648. Стекло 57079. 57080, 57130, 57449, 58435. Керамика: строительная 57724, 60425; электрокерамика 57387. Вяжущие материалы 60426, 60475. Др. вопр. 60553, 60569, 60585

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

59019 К. Получение сжатых газов. Кадзумори (高壓ガス工學．數森敏郎．日刊工業新聞社，489頁，挿圖，900圓・Никкан-когёсимбуноя, 1955, 489 стр., илл., 900 иен (япон.)

59020 П. Способ перекачивания жидкого кислорода. Андерсон (Method of and apparatus for pumping liquid oxygen. Anderson Carl B) [Air Products Incorporated]. Канад. пат. 514978, 26.07.55 Жидкий кислород, отбираемый из воздухоразделительного аппарата, перед поступлением в насос переохлаждается газообразным N_2. Цилиндр насоса охлаждается N_2 или, если имеется аппарат однократной ректификации, дросселированным воздухом, прошедшим предварительно змеевик испарителя и направляющимся на верх колонны. Из насоса жидкий кислород поступает в теплообменник, где испаряется под давлением, а затем поступает в баллоны. Ю. П.

См. также: 57450, 58591

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

59021. Улучшение работы очистных сооружений при налаженном лабораторном контроле. IX. X. Бактериология процесса очистки бытовых сточных вод. XI. Биология процесса очистки бытовых сточных вод. XII. Анализ воды водотоков; XIII. Анализ промышленных сточных вод. XIV. Лаборатория станций очистки сточных вод. Гилкрис (Better plant operation with laboratory control. IX. X. The bacteriology of sewage treatment. XI. The biology of sewage treatment. XII. Stream analyses. XIII. Industrial wastes analysis. XIV. The sewage plant laboratory. Gilcreas Wellington), Wastes Engng, 1953, 24, № 2, 75—77; № 4, 204—205, 220—221; № 5, 245—248; № 6, 293—297; № 7, 345—346, 358; № 8, 393—395, 410—412; № 9, 443—446; 106, № 10, 513—515—526; 24, № 11, 564—566 (англ.) Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 55604.

59022. Полумикроанализ воды в полевых условиях. Мауча (Polní semimikroanalysa vody. Maucha Rezsö), Voda, 1954, 34, № 12, 360—364 (чеш.) Описана упрощенная методика хим. анализа воды в полевых условиях, включающая следующие определения: pH, растворенный O_2, общая и карбонатная жесткость, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, CO_2, CO_3^{2-}, SiO_2, PO_4^{3-}, Cl^-, NH_4^+, NO_2^-, H_3S и др. С. Я.

59023. Концентрационный метод бактериологического исследования воды с применением мембранных молекулярных фильтров. Гёц (The concentrometer method of applying molecular filter membranes. Goetz Alexander), J. Amer. Water Works Assoc., 1953, 45, № 9, 933—944 (англ.)

59024. Новая среда для бактериологического анализа с применением мембранных молекулярных фильтров. Йи, Крейбек, Шауфус (New medium for bacteriological analysis with molecular filter membranes. Jee George S., Krabek Wilfred B., Schaufus Charles P.), J. Amer. Water Works Assoc., 1953, 45, № 9, 945—951 (англ.)

59025. Бактериологическое исследование и оценка питьевой воды. Фаст (Zur bakteriologischen Trinkwasser-Untersuchung und Beurteilung. Fast H.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1953, 33, № 9, 259—264 (нем.)

59026. Классификация поверхностных вод для их будущего использования. Уитерс (Classification of surface waters for future use. Wieters Alfred H.), J. Boston Soc. Civil Engrs, 1953, 40, № 3, 254—257 (англ.)

59027. Классификация поверхностных вод. Нокс (Classification of surface waters Knox Joseph C.), J Boston Soc. Civil Engrs, 1953, 40, № 3, 258—262 (англ.)

59028. Классификация поверхностных вод для их будущего использования. Хили (Classifications of surface waters for future use. Healy William A.), J. Boston Soc. Civil Engrs, 1953, 40, № 3, 263—266 (англ.)

59029. Классификация поверхностных вод для их будущего использования. Чейс (Classification of surface waters for future use. Chase E. Sherman), J. Boston Soc. Civil Engrs, 1953, 40, № 3, 267—276

59030. Загрязнение и поддержание чистоты водотоков. Циммерман (Verschmutzung und Reinhaltung der Wasserläufe. Zimmermann Fr.), Wasser und Boden, 1953, 5, № 10, 305—310, 312 (нем.)

59031. Прекратить загрязнение подземных вод. Пиккетт (Stop ground-water pollution. Pickett Arthur), Amer. City, 1954, 69, № 8, 95—96 (англ.) Рядом примеров иллюстрировано загрязнение подземных вод сточными, просачивающимися через толстые слои почвы. Загрязнение подземных вод проявляется не сразу после возникновения источника загрязнения и может сохраняться длительное время после его ликвидации. А. С.

59032. Влияние сточных вод от производства крафтцеллюлозы на донную фауну водотоков. Вильсон (Effect of kraft mill wastes on stream bottom fauna. Wilson John N.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, 25, № 10, 1210—1218 (англ.)

59033. Исследование загрязнения бассейна реки Ред Клей Крик. I. Изучение процесса самоочищения реки. Капловский, Мандел, Кампер, Мерфи. II. Определение современного состояния реки. Капловский, Хармик (Pollution study of the Red Clay Creek drainage basin I. Estimation of stream flow time and self purification. Kaplovsky A. Joel, Mandel Herman, Camper Harry F., Murphy James D. II. Determination of existing stream conditions. Kaplovsky A. Joel, Harmic Jay L.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, 25, № 8, 963—970; № 9, 1072—1076 (англ.)

59034. Самоочищение воды в сильно загрязненных реках. Шульц (Příspěvek k stanovení samočistíčí schopnosti silně znečištěných toku. Schulz G.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 12, 447—449 (чеш.) См. РЖХим, 1955, 8012.

59035. Искусственное подводное аэрирование озера Брет (сравнительное исследование до и после аэрирования). Мерсье, Ге (Effets de l'aération artificielle souslacustre au lac de Bret (Etude comparée avant et après l'aération). Mercier P., Gay S.), Schweiz. Z. Hydrol., 1954, 16, № 2, 248—308 (франц.; рез. нем., англ.) С целью улучшения качества воды оз. Брет, используемой для водоснабжения г. Лозанны, в 1947 г. пущена в эксплуатацию станция подводного аэрирования (А). Станция действует ежегодно в течение $4^1/_2$ летних месяцев. За 24 часа аэрируется 10 000 $м^3$ воды. Термич. стратификация озера при этом не нарушается. А гиполимниона служит не только источником O_2, но также способствует выделению CO_2. В результате А достигнуто задерживание железа фильтрами, в то время как до А оно в значительных конц-иях проходило через фильтры в растворенном состоянии и выделялось за-

тем в распределительной сети водопровода. O_2, вводимый в гиполимнион, способствует минерализации органич. в-в и процессам самоочищения: цвет отложений стал более светлым; H_2S в илах больше не обнаруживается. Эвтрофирование озера приостановлено. В. К.

59036. **Распределение водорослей в малых водоемах различных по химическому составу. Рао** (On the distribution of algae in a group of six small ponds. R a o C. B.), J. Ecol., 1953, 41, № 1, 62—71 (англ.)

Автором была поставлена задача установить зависимость между хим. составом воды малых водоемов и составом населяющих их водорослей. Объектом наблюдений служили 6 небольших прудов диам. 23—61 *м* и глубиной от 32 *см* до 3,65 *м*. Вблизи прудов не было жилья, выгребных ям, и пруды не служили приемником каких-либо стоков. Хим. состав воды в прудах был различен. Наблюдения проводились ежемесячно в течение всего года. Было показано, что зеленые водоросли преимущественно развиваются в тех водоемах, в воде которых содержится альбуминоидный азот в конц-ии 0,41—0,38 *мг/л* и растворенный O_2 в конц-ии 6,4—8,5 *мг/л*; синезеленые водоросли произрастают в водоемах, богатых органич. в-вом и бедных растворенным O_2. Величина pH должна быть близка к 7; диатомовые водоросли преимущественно развиваются в водоемах, имеющих более щел. р-цию среды. Так, в водоеме, вода которого имела pH 5,8, процент диатомовых водорослей был 44, в водоеме же, имевшем pH 7.6, процент диатомовых водорослей был 72. Л. Д-Д.

59037. **Санитарное значение водоснабжения и очистки сточных вод. Окун** (Public health importance of water supply and waste disposal works. O k u n D a n i e l A.), Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1953, 79, № 252, 1—23 (англ.)

59038. **Очистка воды для питьевого водоснабжения в Сунгей-Геронг. Кордиа** (Drinkwaterzuivering te Sungei Gerong. C o r d i a J. P.), Ingr Indonesië, 1953, 5, № 3, VII. 21—VII.24 (голл.)

59039. **Достижения в технике водоснабжения г. Буффало. Крейн** (Butfalo's water supply illustrates progressive engineering development. C r a n e F r e d e r i c k W.), Municip. Utilities, 1953, 91, № 5, 29—30, 44, 46 (англ.)

59040. **Питьевое водоснабжение при помощи цистерн. Мейер** (Zur Trinkwasserversorgung aus Zisternen. M e y e r R i c h a r d), Arch. Hyg. und Bakteriol., 1953, 137, № 6, 454—476 (нем.)

59041. **Нейтрализация вод, содержащих углекислоту, при помощи щелочных фильтрующих масс. Хёфер** (Uber die Entsäuerung kohlensäurehaltiger Wässer mittels alkalischer Filtermassen. H ö f e r P.), Gesundh.-Ingr, 1954, 75, № 7/8, 128—133 (нем.)

Исследовались процессы, протекающие при фильтровании через обожженный доломит вод, насыщ. CO_2 и содержащих только равновесную CO_2. Найдено, что повышение кальциевой и магниевой жесткости в профильтрованной воде происходит в соотношении ~1 : 2. Связывание ~10 *мг* CO_2 приводит к увеличению жесткости воды на ~0,28 *мг-экв*. Гидратация масс протекает сравнительно быстро и без заметного теплового эффекта. Прочность материала при этом не уменьшается. О. М.

59042. **Устранение привкуса и запаха воды при помощи активного угля. Сигуэрт** (Controlling taste and odor with activated carbon. S i g w o r t h E. A.), Water and Sewage Works, 1953, 100, № 5, R-123—R-126 (англ.)

59043. **Опыт Англии в области фторидирования воды.**— (British investigation of water fluoridation practice.—), Municip. Utilities, 1953, 91, № 9, 34, 52—54 (англ.)

59044. **Теория и практика фосфатирования воды. Новак** (Theorie a praxe fosfátování podzemních vod. N o v á k Z d.), Voda, 1954, 34, № 10, 314—316 (чеш.)

Излагается принцип защитного действия гексаметафосфата натрия при стабилизационной обработке воды. Обычные дозы гексаметафосфата для человеческого организма безвредны; доза 20 *мг* (на 1 *кг* живого веса) не вызывает никаких изменений, доза 50—80 *мг* снижает сердечную деятельность, а доза 130 *мг* может оказаться смертельной. О. Л.

59045. **Проблемы умягчения и кондиционирования воды. Колдуэлл, Лоренс** (Water softening and conditioning problems. Solution by chemical equilibrium methods. C a l d w e l l D a v i d H., L a w r e n c e W a l t e r B.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45. № 3, 535—548 (англ.)

Описан метод построения и приведены диаграммы для расчета дозировок в-в, применяемых при умягчении воды. З. Р.

59046. **Применение ионитов для обработки воды и водных растворов. Эйкройд** (L'applicazione dei materiali scambiatori nel trattamento delle acque e delle soluzioni acquose. A k e r o y d A. I.), Ann. Chimica № 7, 410—418 (итал.)

Краткий обзор ионитов, применяемых при обработке воды. И. Р.

59047. **Последовательное и совместное H-OH -ионирование воды для котлов высокого давления. Гилвуд, Калмон** (Mixed Bed vs. two-step demineralization of high pressure boiler feed water. G i l w o o d M. E., C a l m o n C.), Blast Furnace and Steel Plant, 1953, 41, № 7, 788—791 (англ.)

59048. **Влияние конструкции котла на чистоту получаемого пара. Гейслер** (Einfluß der Kesselbauart auf den Salzgehalt des erzeugten Dampfes. G e i s s l e r T h.), Energie (München), 1954, 6, № 4, 110—114 (нем.)

Влияние конструктивных особенностей котлов высокого давления (способа отвода пара из барабана, типов отбойных щитков в барабане, скорости на входе паро-водяной смеси в барабан и др.) на чистоту получаемого пара подтверждается данными эксплуатации различных типов котлов (Шмидт-Гартман, Лёффлер и др.). См. также РЖХим, 1955, 30800, 52720; 1956, 26517. Н. С.

59049. **Исследование растворимости хлористого натрия в перегретом паре высокого давления. Самойлов Ю. Ф.,** Сб. статей науч. студ. о-ва Моск. энерг. ин-та, 1953, 151—157

Исследовалась растворимость NaCl в перегретом паре в интервале давл. 73—155 *кГ/см*² и т-р 380—450°. Пар насыщался NaCl в реакторах, загруженных кристаллами NaCl величиной 0,5—1,5 *мм*, что исключало механич. вынос соли. Результаты опытов показывают, что растворимость NaCl в перегретом паре увеличивается с ростом давления и особенно сильно, начиная с 140 *кГ/см*². При постоянном давлении в области т-р 380—450° растворимость увеличивается с ростом т-ры. Э. М

59050. **Система оборотного водоснабжения требует квалифицированного технического наблюдения. Пауэлл** (Recirculating-water systems need expert treatment supervision. P o w e l l S h e p p a r d T.), Power, 1953, 97, № 9, 86—89, 200, 202, 204 (англ.)

59051. **Водоснабжение в текстильной промышленности. Демус** (Die Wasserversorgung in der Textilindustrie. D e m u s K u r t), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1953, 8, 449—454 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 48813.

59052. **Методы удаления сточных вод в Америке.**— (American methods of sewage disposal.—), Municip.

Engng, 1953, **130**, № 3321, 1187—1189; № 3322, 1216—1218 (англ.)

59053. **Качество сточных вод. Ф и н а й** (A szennyvíz minősége. F i n á l y L a j o s), Hidrol. közl., 1954, **34**, № 7-8, 326 (венг.)

59054. **Критическая оценка распоряжения Министерства о небольших установках очистки сточных вод. Э с к р и т т** (A critical review of the Ministry memorandum on small sewage treatment works. E s c r i t t L. B.), Surveyor, 1953, **112**, № 3208, 583—585 (англ.)

59055. **Низкая стоимость осветления сточных вод. Б р а й е н** (Low cost, waste water cleaner. B r i e n E u g e n e B.), Petrol. Engr, 1953, **25**, № 6, C-25, C-27, C-29 (англ.)

59056. **Предварительная подготовка загрузки для биофильтров. Л е й б и** (Pre-fabricated media for biological trickling filters. L e i b e e H. C.), Public Works, 1953, **84**, № 10, 93—94 (англ.)

59057. **Влияние синтетических детергентов на процесс биохимической очистки сточных вод. Л е б е р г** (Synthetic detergents and their effect on sewage-treatment processes. L e h b e r g F. H.), Municip. Utilities, 1953, **91**, № 11, 54, 74—77 (англ.)

59058. **Использование «илового индекса» при очистке сточных вод. Б л а д г у д** (Application of the sludge volume index test to plant operation. B l o o d g o o d D o n E.), Water and Sewage Works, 1953, **100**, № 5, R-183 — R-185 (англ.)

59059. **Новые принципы обработки промышленных сточных вод. П ь е н** (De nouveaux principes dans l'étude du traitement et de l'évacuation des eaux résiduaires industrielles. P i e n J e a n), Eau, 1953, **40**, № 7, 97—100; № 8, 119—120 (франц.)

59060. **Экономическая оценка методов удаления радиоактивных сточных вод. Х е р р и н г т о н, Ш е й в е р, С о р е н с о н** (Economic evaluation of permanent disposal of radioactive wastes. H e r r i n g t o n A. C., S h a v e r R. G., S o r e n s o n C. W.), Nucleonics, 1953, **11**, № 9, 34—37 (англ.)

Проведено сопоставление стоимости удаления радиоактивных сточных вод (из расчета сброса их в кол-ве 1 *м³/сутки* с конц-ией 20 *кюри/л*) следующими методами: закачка в истощенные сухие скважины; использование для приготовления бетонных блоков или погружаемых в океан, или закапываемых в землю (с или без предварительного выщелачивания); вплавление в стекло, закапываемое в землю. На выбор метода в основном влияет местоположение предприятия (условия грунтов, транспортные расходы). А. С.

59061. **Удаление сточных вод цехов гальванических покрытий. I. Характеристика сточных вод. У о к е р, Э й к е н л о б** (Disposal of electroplating wastes by Oneida, Ltd I. Survey of wastes. W a l k e r C h a r l e s A., E i c h e n l a u b P a u l W.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 7, 843—849 (англ.)

В 1941 г. опытами на з-де Шеррил была показана необходимость выделения из общей системы промышленной канализации конц. вод, содержащих Ag, а также кислых и щел. сточных вод. До 1953 г. регенерация Ag производилась путем обработки металлич. Zn. Перечисляются применявшиеся способы замера расходов, методы хим. анализа и состав примесей сточных вод цехов гальванич. покрытий. Л. М.

59062. **Сточные воды травильных и гальванических цехов. П е т р у** (Co s vodami z mořiren a pokovovacích dílen.? P e t r u A.), Strojirenstvi, 1953, **3**, № 6, 431—437 (чеш.)

Выделение Cu из сточных вод травильных и гальванич. цехов наиболе удобно электролитич. методом. Fe^{2+} предварительно окисляют воздухом или хлором, а затем осаждают известью или доломитом. Также осаждают Cr^{3+} после восстановления хроматов $FeSO_4$ или $NaHSO_3$. Цианиды или окисляют Cl_2 (избыток 20%) до CO_2 и N_2, или осаждают в виде труднорастворимых комплексов действием $FeSO_4$. При конц-ии $HCN > 10$ *мг/л* требуется хорошее вентилирование помещений. С. Я.

59063. **Сточные воды нефтеперегонных заводов. Х а н т р е с с** (Petrochemical plant water, wastes. H u n t r e s s C. O.), Petrol. Process., 1953, **8**, № 7, 1045—1047 (англ.)

59064. **Проблема сточных вод цехов крашения. Н о с е к, Н о с е к** (Problém odpadních vod z bareven. N o s e k F r a n t i s e k, N o s e k J a r), Voda, 1953, **33**, № 2, 52—54; № 3, 78—79 (чеш.)

Сточные воды (СВ) цехов крашения в основном загрязнены неорганич. примесями, добавляемыми к красильным ваннам. Напр., при сернистом крашении конц-ия Na_2S в СВ в 2—3 раза больше конц-ии красителей. В зависимости от способа крашения кол-ва СВ колеблются в пределах 88—113 *л/кг* пряжи. С. Я.

59065. **Задачи очистки сточных вод текстильной промышленности. К е р е н** (Abwassertechnische Probleme der Textilveredlungsindustrie. K e h r e n M.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1953, **8**, № 7, 291—298; № 8, 321—327 (нем.)

59066. **Обработка железом окрашенных сточных вод. К е р е н, Д е н к с** (Die Eisenung von farbstoffhaltigen Abwässern. K e h r e n M., D e n k s H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1953, **8**, № 2, 61—69 (нем.)

59067. **Теоретические предпосылки обработки железом окрашенных сточных вод. К е р е н, Т е в и с** (Theoretische Betrachtungen zur Eisenung farbstoffhaltiger Abwässer. K e h r e n M., T h e w i s J.), Melliand Textilber., 1953, **34**, № 8, 770; № 9, 863—865 (нем.)

59068. **Продолжение опытов по предотвращению загрязнения реки сульфитными щелоками. К о н у э й** (Experiments continue on pollution. C o n w a y J. M.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 18, 10 (англ.)

59069. **Дождевание сточных вод пищевой промышленности. М о р р е с** (L'aspersion des eaux résiduaires. M o o r r e e s G.), Techn. eau., 1953, **7**, № 77, 34—35 (франц.)

59070. **Сточные воды кожевенных заводов, их вредное действие и возможности их очистки. Б у а д е н** (Les eaux résiduaires de tannerie. Leur nocivité et les possibilités de leur purification. B o i d i n J.), Rev. techn. inds. cuir, 1953, **45**, № 3, 1—16 (франц.)

59071. **Токсичность производственных сточных вод, содержащих бериллий. П о м л и** (Toxicity of beryllium. P o m e l e e C a r l S.), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 12, 1424—1428 (англ.)

59072. **Бактериологическое исследование анаэробного брожения твердой фазы сточных вод. I. Нетипичный анаэроб, выделенный из сброженного осадка. II. Оптимальное значение pH процесса брожения при заражении *Streptococcus diploidus*. Б а х, К и ф е р, Х а т ч** (Bacteriological studies of sludge digestion. I. A facultative anaerobe isolated from digested sludge. II. Optimum pH at which sludge digeste when inoculated with *Streptococcus diploidus*. K e e f e r C. E., B u c k T. C., J r, H a t c h H e s t e r), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 9, 993—1002; № 10, 1174—1178 (англ.)

59073. **Компостирование в Кёрконнеле и Калифорнии. Б р а н т** (Composting in Kirkconnel and California. B r a n t L. P.), Water. and Sanit. Engr, 1953, **4**, № 6, 210—212 (англ.)

59074. **Ценный продукт сточных вод [витамин B_{12}].**— (New source of revenue discovered in sewage sludge

by Milwaukee sewage plant researchers.—), Municip. Utilities, 1953, 91, № 6, 18, 20 (англ.)

59075 П. Обессоливание воды. Бергсма (Werkwijze en inrichting voor het ontzouten van zout bevattende oplossingen. Bergsma Feike) [Nederlandsche Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten behoeve van Nijverheid]. Голл. пат. 74355, 15.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 13494—13495 (англ.)]

Патентуемый метод электроионитного обессоливания воды отличается тем, что в анодное пространство введен катионит, а в катодное — анионит. При пропускании тока (1-я стадия) к-та и щелочь, образующиеся в анодном и катодном пространствах взаимодействуют с ионитами, образуя конц. р-ры солей, которые выводятся из электродных пространств. Во 2-й стадии ток прерывается и через электродные пространства пропускается свежий обессоливаемый р-р в кол-ве, достаточном для регенерации ионитов. О. А.

59076 П. Способ удаления ионов минеральных солей из водных растворов (Verfahren zur Entfernung von Ionen von Salzen von Mineralsäuren aus wässerigen Lösungen) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 295648, 16.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 7, 1584 (нем.)]

Водный р-р подвергают OH-анионированию (используя для этого окиси металлов, анилиновый черный, продукты конденсации ароматич. оснований (напр., *м*-фенилендиамина с альдегидами), обрабатывают CO_2 и подвергают H-катионированию. Б. Д.

См. также: Иониты 58606, 59675, 59681. Коррозия 59264. Аппаратура и к.-и. приборы 60564, 60565. Реагенты 59902

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

59077. Австрийские угли как энергетическая и сырьевая база. Петерс (Österreichische Kohlen als Energie- und Rohstoffbasis. Peters K.), Gas, Wasser, Wärme, 1953, 7, № 8, 173—181 (нем.)

Рассмотрены возможные пути переработки австрийских углей, характеризующихся склонностью к окислению и самовозгоранию при хранении, высоким содержанием влаги, низким содержанием битума: полукоксование, гидрогенизация, произ-во из отдельных углей канифолеподобных материалов (экстракцией р-рителями с последующим гидрированием экстрактов), произ-во активированного угля и синтез-газа. Высокое содержание S в отдельных углях, достигающее 9,4%, делает перспективным ее выделение и использование. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 20733. Г. М.

59078. Исследования в угольной промышленности. Джонс (Research in the coal industry. Jones W. Idris), J. Roy. Soc. Arts, 1955, 103, № 4946, 234—255 (англ.)

59079. Связь между некоторыми физическими свойствами углей и их химической структурой. Драйден (Relationship between some physical properties of coals and their chemical structure—Further comment and an appraisal. Dryden I. G. C.), Fuel, 1955, 34, Sull. April., 48—53 (англ.)

Рассмотрена зависимость между хим. структурой углей и их молекулярной рефракцией, миним. плотностью и содержанием летучих в-в, а также фракций углеводородов ароматич. характера. М. Л.

59080. Современное состояние наших знаний о структуре и свойствах гуминовых кислот ископаемых углей. Кухаренко Т. А., Тр. ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, 5, 11—35

Обзор, позволяющий наметить дальнейшие пути исследований в области происхождения ископаемых углей. Библ. 101 назв. М. Л.

59081. О подвижности хлора в хлорированном буром угле. Шенбор М. И., Кретов А. Е., Савин М. И., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 5, 636—640

Хлорирование украинского бурого угля (БУ), содержащего 12,2% битумов и 9,6% золы, проводилось в водн. среде при 20 и 100° и в среде $SbCl_5$ в интервале 100—200°, а продукт хлорирования при 200° дохлорировался при 325°. Показано, что среда влияет лишь на кол-во хлора, замещающего в угле атомы водорода, но не оказывает влияния на степень деструкции; последняя зависит в основном от т-ры хлорирования. Анализом на подвижность хлора установлено, что исчерпывающее хлорирование БУ в выбранных условиях наступило только при 325°; получаемый продукт представляет собою высокохлорированную конденсированную ароматич. часть молекул угля. Это дает возможность точно установить степень ароматизации; уже для данного образца БУ она составляет 42%. Б. Э.

59082. Флотация угля, как кинетический процесс. Браун, Смит (The flotation of coal as a rate process. Brown D. J., Smith H. G.), Colliery Guard., 1954, 189, № 4870, 1—7 (англ.)

Исследованы изменения скорости флотации угля при лабор. опытах разделения. Показано, что в непрерывных флотационных опытах полученные результаты, повидимому, подчиняются ур-нию скорости р-ции 1-го порядка, но что это ур-ние с трудом может быть применено к серийным флотационным опытам. Сделан вывод, что константы скорости применимы, как мера установления эффективности флотореагентов и пригодности флотационных машин в каждом отдельном случае флотации. Оптимальные результаты флотации достигаются при сочетании флотационных машин различных конструкций. М. Л.

59083. Об оптимальной степени промывки каменного угля. Маттьюс (Note on the «optimum degree» of coal washing. Matthews J.), J. Inst. Fuel, 1954, 27, № 164, 430—437 (англ.)

59084. Флотация многозольных угольных шламов бесфенольными реагентами. Гогитидзе Т. А., Тр. ин-та металла и горного дела АН Груз. ССР, 1954, 6, 143—150

Флотации подвергалась сухая угольная пыль ткварчельского месторождения, отсеянная из рядового угля, и шлам обогатительной ф-ки крупностью 1—0 *мм*; в качестве реагентов испытывались: окисленный, сульфированный и обыкновенный (осветительный) керосин, мылонафт, контакт Петрова, скипидар, кислый гудрон, сосновое масло, олеиновая к-та, «мыло X», силикат Na и сода. Применение реагентов, не содержащих фенолы, по сравнению с фенольными реагентами, сокращает время основной флотации с 14 до 5—7 мин., что позволяет уменьшить почти вдвое фронт флотационных машин. При флотации керосином образуется густая агрегатная пена, быстро разрушающаяся и легко отдающая воду. Осветительный керосин является наилучшим собирателем для флотации угольных шламов, причем применение малых кол-в керосина делает его селективно действующим. В качестве вспенивателя (при собирателе — осветительном керосине) лучшие результаты дает «мыло X» — продукт из отходов нефтяной промсти. При малом его расходе — 115 *г/т* (расход керосина — 1080 *г/т*) он дает 50,4% концентрата с зольностью 12,86% и 12,9% хвостов с зольностью 74,67%. Силикат натрия при расходе его 125 — 500 *г/т* увеличивает выход концентрата с 13,2 до 40,9%. Показана перспективность использования кислого гуд-

рона в качестве реагента для флотации. Б. Э.

59085. **Основные процессы получения кокса. Хаджи** (Osnovni procesi tvorbe koksa. Hadži Dušan), Razpr. Slov. akad. znan. in umetn. Razred mat., fiz. in tehn. vede, 1954, **A6**, № 3, 43—75 (словен.; рез. англ.)

59086. **Перемещение угля в вертикальных ретортах непрерывного действия. Майхилл** (Coal travel in continuous vertical retorts. Myhill A. R.), Gas Tines, 1953, 86, № 799, 722, 727, 728 (англ.)

59087. **Исследование каменноугольного пека. Лисснер, Шефер** (Die Untersuchung des Steinkohlenteerpeches. I. Lissner A., Schäfer H.-G.), J. prakt. Chem., 1955, 1, № 4, 230—236 (нем.)

Каменноугольный пек разделялся по методу Брохе и Недельмана (Glückauf, 1933, 69, 258) и исследовалась растворимость полученных фракций в различных органич. р-рителях. Растворимые в C_6H_6 или бензине составные части пека (α, β, γ-битумы) подвергались дальнейшему разделению методами хроматографии. Разделение составных частей пека производилось также методом осаждения из 10%-ных бензольных р-ров при добавлении различных кол-в бензина. Показано, что пек содержит мало кислых в-в и оснований, так в β-битуме содержалось этих в-в <1%. В. К.

59088. **Свободный углерод каменноугольных пеков и его роль в производстве электродов и электроуглей. Крылов В. Н.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 11, 1179—1183

Свободный углерод (СУ) — продукт распада пека, является высокомолекулярным, неупорядоченным в-вом, состоящим на 90% из С, представляющим собой нерастворимые высокомолекулярные углеводороды и характеризующимся большим рассеянием рентгеновских лучей. Выход и элементарный состав СУ, получаемого из каменноугольного пека, зависит от природы р-рителя. При обработке бензолом выход СУ больше, чем при обработке пиридином, но он менее богат углеродом. Исследованием основных свойств СУ, полученного при обработке пека пиридином, установлено, что СУ коксуется с увеличением объема и выходом кокса 78—82%. Он участвует в коксовании электродной массы, образуя плотный кокс, способный все же слабо сцепляться с угольными частичками и обладающий малой склонностью к окислению кислородом воздуха и высокой плотностью по сравнению с коксом асфальтенов. Б. Э.

59089. **Влияние температуры на графитацию коксов. Кунин Н. Ф., Шулепов С. В.**, Докл. АН СССР, 1955, 104, № 3, 401—404

С помощью термоэлектрич. метода исследовано влияние т-ры обработки на графитирование нефтяных и пекового коксов. Изучение процесса графитирования сопровождалось определениями термо-э. д. с., электрич сопротивления, плотности и зольности образцов. Процесс графитирования предложено подразделить на 3 стадии: 1-ая стадия при т-ре 1000—1400° характеризуется разложением остатков органич. соединений и испарением адсорбированных углеродом в-в, в результате чего плотность и электропроводность повышаются; термосила уменьшается; с повышением т-ры карбонизации растет двухмерная упорядоченность. Во 2-й стадии (1400—2100°) отмечается рост монослоев атомов С, дальнейшее их упорядочение в пакеты. Термо-э. д. с. резко возрастает, в то время как электрич. сопротивление остается приблизительно постоянным, в 3-й стадии (выше 2100°) термосила и электрич. сопротивление резко падают, а плотность увеличивается. При этих т-рах начинается интенсивный рост кристаллов графита, возникает трехмерная структура графита, резко увеличивается электропроводность углеродистого в-ва. Изменение длительности термообработки от 1 до 7 час. при т-ре от 2000 до 2600° не сказывается на величине термо-э. д. с. Н. К.

59090. **Металлургический кокс (по докладу Сарджанта). Часть I.**— (Fuel and metal (After a lecture by R. J. Sarjant. Part I.—), Coke and Gas, 1953, **15**, № 166, 89—94 (англ.)

Оценка кокса, применяемого в качестве металлургич. топлива в доменных печах и вагранках. Помимо общепринятых требований, предъявляемых к металлургич. коксу, а именно, равномерности кусков, твердости, крепости и низкого содержания S и золы, особое внимание уделяется реакционной способности кокса. Подробно рассматриваются факторы, влияющие на свойства кокса в процессе его получения. Описываются метод и аппаратура для определения реакционной способности кокса. Отмечается противоречие в технич. требованиях на металлургич. кокс. В. А.

59091. **Содержание воды в металлургическом коксе. Титце** (Beitrag zur Kenntnis des Wassergehalts im Großkoks. Tietze Walter), Glückauf, 1955, **91**, № 39—40, 1094—1099 (нем.)

Исследования 400 кусков металлургич. кокса общим весом 200 *кг* с различным содержанием воды показали, что этот параметр не зависит от величины кусков кокса. Распределение влажности в отдельных кусках (как в обычной, так и в логарифмич. шкале) сильно отклоняется от нормального распределения по Гаусу; стандартное отклонение зависит от содержания воды и размеров куска. На основании среднего распределения стандартного отклонения подсчитывается оптимальный вес пробы, необходимый для получения результатов необходимой точности. Для кокса с влажностью до 3,5% оказалось возможным определить среднее содержание воды, которое, повидимому, отклоняется не более чем на ±0,5% от истинного значения. Б. Э.

59092. **Получение высокопроцентного нафталина непрерывной конденсацией паров нафталинового масла. Калиновский, Шуба, Сверчек** (Otrzymywanie wysokoprocentowego naftalenu na drodze ciągłej bezprzeponowej kondensacji par oleju naftalenowego. Kalinowski B., Szuba J., Świerczek R.), Przem. chem., 1955, **11**, № 10, 586—590 (польск.; рез. русс., англ.)

Описаны лабор. аппаратура и методика непрерывного получения 95%-ного нафталина путем охлаждения паров нафталинового масла потоками одновременно водяного пара (с т-рой ~100°) и воды. Метод позволяет в 10 раз сократить время кристаллизации нафталина и значительно снизить стоимость его получения. Н. К.

59093. **Отопление коксовых печей сторонними газами. Лоренцен** (Fremdgasbeheizung von Koksöfen. Lorenzen Gerhard), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 5, 192—203 (нем.)

Об отоплении коксовых печей сторонними газами, как богатыми — природным, рудничным и остаточным после синтеза, так и бедными — колошниковыми газами обычных и низкошахтных доменных печей и генераторов. Приведены технологич. схемы и тепловые балансы способов произ-ва бедного газа в различных газогенераторах из кокса, угля и хвостов после мойки угля. С. Г.

59094. **Об изменении компоновки коксового цеха для значительного увеличения числа печей в батарее. Лернер Р. З.**, Кокс и химия, 1955, № 2, 26—32

Предложена новая компоновка коксовых цехов с бо́льшим числом камер в батарее, что позволит повысить производительность труда и снизить себестоимость продукции. Н. К.

59095. **Разделение буроугольной смолы селективными растворителями. Гундерман** (Über destillationslose Zerlegung von Braunkohlenteeren. I.

G u n d e r m a n n E r i c h), J. prakt. Chem., 1955, **2**, № 5—6, 340—348 (нем.)

С помощью селективной обработки бензином и метанолом исследован состав двух проб высокотемпературной буроугольной смолы. Бензин представлял собой узкую фракцию, выкипающую при 60—70° с d^{20} 0,6801 и n^{20} D 1,3873. Взаимодействие бензина и смолы (1 : 1) при 40° и последующее медленное охлаждение до комнатной т-ры приводят к образованию 3-х фаз: растворимая часть — мягкий парафин с т. пл. 34,8° (76%); парафиновые части, плавающие в р-ре — твердый парафин с т. пл. 64,5°, и нерастворимые смолистые в-ва с т. пл. 47,2° (12,0%). При соотношении смола: бензин 1 : 10 образуются 2 фазы — растворимая с т. пл. 44,8° (86,3%) и нерастворимая смолистая с т. пл. 20,4° (14,3%). При обработке смолы метанолом в соотношении от 1 : 2 до 1 : 4, смола разделяется на нерастворимый в метаноле твердый рафинат с т. пл. 50—55° (39—46%) и растворимый жидкий экстракт. Определением кол-ва асфальтовых и кислых продуктов, перешедших в рафинат и оставшихся в экстракте с помощью нормального бензина установлена высокая степень селективности метанола. Метанольный рафинат в бензиновом р-ре обрабатывался отбеливающей землей и после фильтрования и отгонки бензина в нем с помощью мочевины определялось содержание *н*-парафинов. Кроме того, растворением в ацетоне с последующим охлаждением в рафинате определялось содержание сырого парафина (24,8% от смолы). Далее в-ва, адсорбированные отбеливающей землей, извлекались, рафинат в р-ре смеси петр. эфира с трихлорэтиленом хроматографировался на кизельгуре, а экстракт подвергался разгонке; в полученных фракциях определялось содержание кислых в-в. Установлено, что рафинат содержит, считая на смолу: 9,65—11% *н*-парафинов; 12—14,9% маслообразных углеводородов; 9,5—10,8% воскообразных составных частей и 5,3—6,1% смол. В экстракте содержится значительная часть асфальтовых в-в и почти все кол-во кислых масел. Б. Э.

59096. **Пеки буроугольной смолы. I. Их генетическое отношение к монтан-смоле. П р е с т и н г, Ш т е й н б а х** (Braunkohlenteerpeche I. Ihre genetische Biziehung zum Montanharz. P r e s t i n g W i l l i, S t e i n b a c h K a r l), Chem. Technik, 1955, **7**, № 7, 397—407 (нем.)

С целью выяснения генезиса пеков буроугольной смолы проводилось исследование монтан-смолы, полученной путем экстракции товарного монтан-воска бурых углей (БУ) с помощью холодного (8—10°) CH_3OH с выходом 12—14% от сырого монтан-воска. Приводятся результаты технич. и хим. анализов, группового состава, дистилляции и перегонки до кокса монтан-смолы. На основании сопоставления этих данных с характеристич. показателями пеков из смолы полукоксования БУ сделано заключение о происхождении последних (в их смоляной части) из монтан-смолы БУ. В. К.

59097. **О структуре керогена прибалтийского горючего сланца. А а р н а А. Я., Л и п п м а а Э. Т.**, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, **А**, № 63, 3—50

Исследован элементарный состав керогена (К) прибалтийского горючего сланца. Разработана методика определения кислородсодержащих групп в К и определено содержание карбоксильной (0,0063 *экв*/100 *г*), гидроксильной (0,22 *экв*/100 *г*), карбонильной (0,10 *экв*/100 *г*) и фенольных сложноэфирных групп (0,06 *экв*/100 *г*). В результате обработки К пятикратным кол-вом $AlBr_3$ при 100° получен с выходом 81,6—82,4% К., растворимый в органич. основаниях, в котором установлено наличие свободных фенольных гидроксильных групп. Образование растворимого К связывается с разрывом фенольных эфирных связей исходного К. Путем р-ций с диазосоединениями хлорметилированием и обработкой уксуснокислой ртутью, установлено наличие ароматич. ядер в К; содержание С в ароматич. ядрах составляет 15—20% от всего кол-ва С в К. Приведена таблица распределения кислорода в функциональных группах К, причем показано, что ~70% кислорода в К находится в фенольных эфирах и гидроксильных группах. Содержание С в нафтеновых циклах К составляет 50—75%. Н. К.

59098. **Некоторые достижения в области перегонки битуминозных сланцев. Г о ф м а н** (Quelques récents progrès dans l'extraction des schistes bitumineux. H o f f m a n n R.), Rev. techn. luxembourg., 1955, **47**, № 3, 141—144 (франц.)

Изыскания в области переработки битуминозных сланцев с целью увеличения ресурсов смазочных масел ведутся в большом масштабе, особенно в США. Были изучены различные способы переработки. Некоторые из них дают хорошие результаты. Наиболее прогрессивными являются: 1) извлечение масел р-рителями — трихлорэтиленом, сероуглеродом и хлористым метилом при повышенных т-ре и давлении; процесс находится в стадии лабор. испытаний; 2) перегонка в пласте: опыты проводились в США и Германии, а в Швеции этот способ осуществлен в промышленном масштабе; 3) перегонка в ретортах различных систем; дано краткое описание трех наиболее интересных схем. Полученное масло уступает по качеству маслу, получаемому из нефтей Среднего Востока. Качество его можно улучшить путем каталитич. гидрирования с последующим крекингом. Х. Ф.

59099. **Теплота разложения органического вещества прибалтийского сланца при полукоксовании. П р е й с М. О., Г о л у б и н с к а я М. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 54—59

Определялась теплота разложения (ТР) сланца при полукоксовании по методу Штрахе, основанному на определении разности между теплом, подведенным в калориметр, и теплом, полученным в его системе в результате проведенного процесса. Для исследования был взят сланцевый концентрат, содержащий 91,3% горючей массы, с зольностью 8,7%. Опыт проводился при нагревании сланца до 580°. Среднее значение «высшей», ТР при 580° составляет для: сланцевого концентрата —92±18 *ккал/кг* горючей массы сланца — —100 ± 20 *ккал/кг*; среднего и «рабочего» сланца (содержащего ~35% органич. массы)—35 ± 7 *ккал/кг*. «Низшая» ТР для последнего составит — 60 *ккал/кг*. Данные по ТР органич. массы сланца, имеющие отрицательные значения, носят ориентировочный характер. Б. Э.

59100. **Усадка и вспучивание при термическом разложении прибалтийских горючих сланцев. В а й н ш т е й н Я. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1955, № 3, 44—53

Определение усадки и вспучивания сланца-кукерсита при его термич. разложении производилось в пластометрич. аппарате при внешнем давлении на загрузку 0,0, 0,25, 0,50 и 1,0 *кг/см*² с порошкообразным (0—0,5 *мм*) и крупнозернистым сланцем (2—5 *мм*). Содержание органич. в-ва на сухую массу — 50,2%; W^p= 5,3%; A^c= 40,3%; CO_2^c = 9,5%. Показано, что с увеличением давления снижается т-ра начала усадки; увеличиваются время усадки и ее величина; повышаются спекаемость и прочность королька. Объем, занимаемый сланцем, при давлении на загрузку 0,5—1,0 *кг/см*², в температурном интервале 360—560° сокращается, примерно, вдвое. Королек, получаемый из порошкообразного сланца, прочнее королька, полученного в тех же условиях из крупнозернистого

сланца. Начальная и конечная т-ры усадки крупнозернистого сланца выше, чем у порошкообразного. При термич. разложении прибалтийского сланца слабое вспучивание наблюдается только в период усиленного газообразования до начала его перехода в пластич. состояние. Вспучивания, зависящего от вязкости пластич. слоя, не происходит. Б. Э.

59101. **Об индивидуальных соединениях в суммарных фенолах сланцевой смолы. Раудсепп Х. Т.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, **А**, № 63, 90—115

Сырые фенолы выделялись 10%-ным р-ром щелочи из бензино-керосиновой и дизельной фракции и после очистки ректифицировались под вакуумом (остаточное давл. 10—20 *мм* рт. ст.) на колонке с 37—39 теоретич. тарелками. Для выделения компонентов из полученных узких фракций и их идентификации применялись различные физ. и хим. методы, как кристаллизация, разделение с помощью р-рителей, образование арилгликолевых к-т, микроскопич. исследования кристаллов и др. Идентифицированы: фенол, *о*-, *м*- и *п*-крезолы, 2,5- и 2,3-диметилфенолы. Впервые открыты в суммарных фенолах сланцевой смолы: 2,3-диметилфенол, 3-этилфенол, 1- и 2-нафтолы, 2,5-диметилрезорцин, алкильное производное оксикумарона. Приводятся данные по ранее выделенным низкокипящим индивидуальным фенолам первичной смолы прибалтийских горючих сланцев. Б. Э.

59102. **О химическом составе тяжелых фракций генераторной смолы прибалтийского горючего сланца. Эйзен О. Г.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, **А**, № 63, 82—89

При исследовании хим. состава средней пробы смолы генераторов комбината Кохтла-Ярве (т-ра начала кипения 150°, 50% выкипает при 355°) смола обесфеноливалась и при 3 *мм.* рт. ст. разгонялась на отдельные фракции, которые подвергались хроматографированию на силикагеле ШСК при весовом соотношении смолы и силикагеля 1 : 10. В качестве вытеснителей использовались петр. эфир (40—90°), его смесь с C_6H_6 с $n^{20}D$ 1,43, C_6H_6 и ацетон. Исследования показали, что с повышением т-ры кипения фракций содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов, а также олефинов понижается почти до нуля во фракциях, выкипающих выше 400°. Содержание ароматич. углеводородов остается сравнительно постоянным при этом основная масса их в исследованном температурном интервале представляет собой многоядерные углеводороды; не исключено наличие соединений с нафтеново-ароматич. кольцами и олефиновыми боковыми цепями. Содержание кислородсодержащих соединений непрерывно повышается, достигая в высококипящих фракциях более 50—60%; экстрагированные C_6H_6 соединения, повидимому, представляют кислородные соединения ароматич. характера. Б. Э.

59103. **Опыт внедрения новой фракционирующей конденсационной системы в сланцевой промышленности. Аарна А. Я., Эйзен О. Г.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, **А**, № 63, 180—187

Испытаниями опытнопромышленной ректификационной колонны для разгонки сланцевой смолы установлено, что колонна имеет значительные преимущества перед существующей системой дробной конденсации паров смолы и позволяет получать фракции моторных топлив с необходимыми пределами кипения без дополнительной разгонки и остаток, не содержащий низкокипящей части и потому пригодный для произ-ва битума. При длительной работе колонны на ее тарелках не образуется осадков летучей золы, но наблюдается коррозия верхних тарелок колонны, где происходит конденсация воды. Во избежание этого верхнюю часть колонны необходимо изготовлять из нержавеющей стали. Б. Э.

59104. **Некоторые основные константы химической термодинамики для реакций горения и газификации.**— (Quelques constantes fondamentales de thermodynamique chimique concernant la combustion et la gazéification.—), Chaleur et ind., 1955, **36**, № 355, 54—56 (франц.)

Формулировка основных понятий хим. термодинамики. Данные по теплотам образования ряда соединений, а также по теплотам р-ций и константам равновесия для р-ций, имеющих место при горении и газификации. С. Г.

59105. **Горение и газификация углерода, как цепные реакции. Беренс** (Verbrennung und Vergasung des Kohlenstoffs als Kettenreaktionen. Behrens Hans), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1953, **5**, № 8, 272—275 (нем.)

Рассматриваются р-ции горения и газификации углерода, переносимые затем на аналогичные процессы для пылевидного угля. Б. Э.

59106. **Основы теории термической переработки топлив. Вопросы теории высокоинтенсивного процесса термической переработки топлив и пути управления качеством получаемых продуктов. Чуханов З. Ф.,** Изв. АН СССР, Отд-ние техн. наук, 1954, № 8, 7—22

Анализируются совместно процессы прогрева и термич. разложения твердого топлива, с упрощающими предпосылками: линейная зависимость т-ры прогрева от времени и первый порядок скорости р-ции разложения «топливных молекул» от их конц-ии. На основании численного интегрирования полученного дифференциального ур-ния построены графики, из которых следует, что скорость термич. разложения топлива связана с интенсивностью прогрева. Основной вывод состоит в том, что при быстром нагреве топлива (мелкие частицы, большие скорости теплоносителя) можно практически отделить стадию прогрева топлива от стадии его термич. разложения. Б. К.

59107. **Оптимальная высота слоя топлива при газификации. Канторов М. В.,** Тр. Уральск. политехн. ин-та, 1955, № 53, 94—107

Расчетами скорости реагирования паровоздушного дутья с углеродом кокса в современных газогенераторах показано, что эти скорости во много раз превышают значения, приведенные в таблицах Клемента, Адамса и Хескинса («Горный журнал» 1910, т. IV); это объясняется тем, что в газогенераторах процесс газификации протекает при турбулентном режиме. Опровергается в связи с этим положение о том, что с увеличением высоты слоя топлива увеличивается производительность газогенератора. При невысоких зонах и высоких напряжениях газификации можно получать хороший по качеству газ; зоны подготовки топлива также должны быть невысокими. Рассмотрены условия выбора оптимальной высоты слоя топлива в газогенераторе. В. К.

59108. **Получение высококалорийного газа из тяжелого жидкого топлива. Вдовиченко** (Одержання высококалорійного газу з важкого рідкого палива. Вдовиченко В. Т.), Вісник АН УРСР, 1955, № 10, 60—63 (укр.)

На опытном газогенераторе с регенеративной шамотной насадкой проведены опыты газификации торфяной смолы и мазута. Цикл работы газогенератора состоит из 4 фаз — нагрев насадки, газификация, продувка паром, продувка воздухом. Выход газа в фазе газификации составил 0,92—1,01 $м^3$, в расчете на полный цикл 0,61—0,67 $м^3/кг$ топлива. Теплотворность газа 6250—6500 $ккал/м^3$, к. п. д. газифика-

ции 41,3—43,1%, а с учетом сажи и смолы в продуктах газификации — до 75%. С. Г.

59109. **Газификация твердого топлива в псевдоожиженном слое.** Муртхи, Дас-Гупта (Gasification of solid fuels in a fluidized bed. Murthy P. S., Das Gupta A. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) **14**, № 4, B174—185 (англ.)

В лабор. условиях проведены опыты газификации различных твердых топлив в псевдоожиженном слое при дутье воздухом или смесью $CO_2 + N_2$. Найдено, что зависимость эффективности газификации от высоты слоя выражается ф-лой $F = KW^n$, где: F — доля первичного окисляющего газа в виде CO в полученном газе, W — общий вес топлива, K и n — константы. Вычислены скорости р-ций и энергии активации для исследованных видов топлива. С. Г.

59110. **Горючее и химические продукты, получаемые при гидрогенизации угля.** Донат (Fuels and chemicals from coal hydrogenation. Donath E. E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2032—2035 (англ.)

Наряду с получением моторных топлив при гидрировании угля рассмотрены возможности использования более высококипящих ароматич. фракций и смоляных к-т для их превращения в хим. продукты, особенно для произ-ва фенола и бензола. М. Л.

59111. **Производство трансформаторного масла путем гидрирования шведского сланцевого масла.** Броэ (Production of transformer oil by hydrogenation of Swedish shale oil. Braae Ben), Ingeniörsvetenskapsakad, handl., 1954, № 211, 1—76 (англ.)

59112. **Получение и свойства дорожного битума.** Франк (Entwicklung und Eigenschaften der VT-Straßenteere. Franck Heinz-Gerhard), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, **6**, № 5, 147—151 (нем.)

Разработан способ получения гомог. смеси смолы и битума в любом соотношении, независимо от характера этих составляющих. Эта смесь получила название дорожного битума VT. Смола, входящая в состав VT, является компонентом с высокой сопротивляемостью старению и значительно улучшенной прочностью сцепления, благодаря чему VT имеет лучшую прочность сцепления, чем чистый дорожный битум. Отношение пека к битуму в VT составляет 1 : 1. Было изготовлено 3 типа VT, отличающихся по вязкости: VT 80/125, VT 250/500 и VT 2000, анализ которых проводился по новой схеме, отличающейся от DIN 1995 более подробным изучением свойств остатка от разгонки, выкипающего выше 300°. Приводится вязкостно-температурная зависимость для VT, дорожного битума и битумных отходов, а также остатков от их разгонки; для всех трех видов VT даются потери от испарения и вязкость после 4 час. выдержки при 80°. Опытные участки дороги, покрытой VT, в зимний период показали положительные результаты. Б. Э.

59113. **Разработка метода получения битума для дорожных покрытий из дегтей волжских горючих сланцев.** Климов Б. К., Казаков Е. И., Тяжелова А. А., Виханская А. С., Изв. АН СССР Отд. техн. н., 1953, № 10, 1383—1392

Разработан технологич. режим изготовления методом окисления из тяжелых остатков кашпирских сланцев битума, отвечающего технич. нормам, не уступающего нефтяному и превосходящего битум, полученный из прибалтийских сланцев (по стойкости к т-рным воздействиям). На крупной заводской установке из гудрона с т-рой начала кип. 280°, уд. в. 1,071, путем окисления, при 170—180° в течение 12 час. получен битум, из которого изготовлен асфальтобетон (с применением речного песка и известнякового порошка), уложенный на опытном участке дороги для систематич. наблюдения. И. Н.

59114. **Предотвращение нарушений в работе газовой сети из-за отложений нафталина.** Примшиц (Über die Verhütung von störenden Naphthalinabscheidungen im Gasrohrnetz. Primschitz Anton), Gas, Wasser, Wärme, 1955, **9**, № 4, 70—76 (нем.)

Обзорная статья. Рассматриваются вопросы образования нафталина (I), характеризуется содержание его в технич. газах, а также методы удаления отложений I из газовой сети и очистки газов от I. Б. Э.

59115. **Обезвреживание бытового газа.** Гардьоль (Faut-il rendre le gaz moins toxique? Gardiol Ph.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und wasserfachmännern, 1955, **35**, № 8, 208—214 (франц.)

Дана технико-экономич. оценка трех способов снижения содержания CO в бытовом газе до безопасного уровня: а) конверсия в CO_2 и H_2; б) отмывка CO с помощью р-ра Cu; в) гидрирование CO. Описана практика газовой пром-сти Швейцарии. Х. Ф.

59116. **Новый способ удаления воды и извлечения нафталина из газа.** （ガス中の水及ナフタリの新除去法），コールタール， Кору тару, 1953, 5, № 2, 36 (япон.)

59117. **Методика подсчета коэффициента избытка кислорода при сжигании топлива в атмосфере кислорода и кислородо-азотных смесей.** Равич М. Б., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 11, 141—143

Излагается способ подсчета коэфф. избытка кислорода α по анализу продуктов горения, без предварительного определения содержания O_2 в дутье. Для непосредственного подсчета α рекомендуется ф-ла $\alpha = (O_2 + nRO_2)/nRO_2$, где $RO_2 = CO_2 + SO_2$ и $n = [a(RO)_2 + b(H_2O)]/[RO_2]$, где a и b — расход O_2 на образование 1 $нм^3$ RO_2 и H_2O. Приводится пример расчета α и даются значения n для различных видов газообразного, жидкого и твердого топлива. Для каменных углей разных марок и различных месторождений $n = 1{,}15 \pm 0{,}03$. Б. Э.

59118. **Конструирование и эксплуатация опытно-лабораторной печи для сжигания пылевидного угля.** Хау, Кир, Уиттингем (The design and development of a laboratory-scale pulverized-fired furnace. How M. E., Kear R. W., Whittingham G.), J. Inst. Fuel, 1954, **27**, № 167, 598—602 (англ.)

59119. **Оценка коксующихся углей с помощью дилатометра.** Порш, Дитрих (Die Beurteilung der Kokskohle mit dem Dilatometer. Porsch Hans, Dietrich Otto), Glückauf, 1955, **91**, № 19/20, 520—523 (нем.)

В обычном дилатометре проводились исследования коксующихся углей в температурном интервале пластичности. На основании полученных данных предлагается показатель — «число коксования», который позволит оценивать коксуемость углей. Приводится объяснение, применимость и значение этого показателя для общей оценки углей. Б. Э.

59120. **Определение малых количеств урана в углях.** Уйхейл (Szenekben előforduló kismennyiségű urán meghatározása. Újhelyi Csaba), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 12, 437—442 (венг.; рез. нем.)

Разработан метод определения содержания U в венгерских углях, состоящий в основном в разложении угольной золы смесью $H_2SO_4 + HF$ или одной H_2SO_4, последующем отделении U (VI) с помощью эфира или $(NH_4)_2CO_3$ и колориметрич. определении U с помощью $K_4[Fe(CN)_6]$ при 20 ± 2°. Колориметрич. определение U контролировалось с помощью радиоактивных измерений. Показано хорошее совпадение полученных результатов. М. Л.

59121. **Уточненный метод определения пирита в горючем сланце. Пата, Соо** (Lämmastikhappe toimest põlevkivis esinevaile väävelühendeile. Pata Endel, Soo Kalju), Tallina polütehn. inst. toimetised, 1954, № 53 A, 37—42 (эст.; рез. русс.)

59122. **Определение сульфатов в золе горючего сланца объемным методом. Раудсепп Х. Т., Торпан Б. К., Вильбок Х. О.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, А, № 63, 125—159

Исследовалась степень выделения сульфатов из золы четырех проб прибалтийского сланца следующими методами: 1) горячей водой (метод ВТИ); 2) 3%-ным р-ром HCl при 60° (метод Повелл-Парра); 3) 0,5 н. HCl на водяной бане в течение 15 мин. Установлено, что 1-ый метод дает сильно заниженные результаты (на 40—50%), а наиболее приемлемым является 3-й метод. Далее исследовались объемные методы определения SO_4'' в слабосолянокислом р-ре. Показано, что определение SO_4'' объемным барийхроматным методом в присутствии солей Ca дает заниженные результаты, поэтому разработана методика определения SO_4'' барийхроматным методом в золе кукерситного горючего сланца с предварительным осаждением ионов Ca, Al и Fe, позволяющая получать удовлетворительные результаты. По сравнению с весовым методом определения сульфатов она дает на 0,08—0,16% заниженные результаты, что приводит при вычислении истинной органич. массы к ошибкам $\leqslant 0,1\%$. Б. Э.

59123. **Колориметрическое определение потерь бензола. Никонюк Ф. П.,** Кокс и химия, 1956, № 2, 43—44

Быстрый колориметрич. метод определения потерь C_6H_6 заключается в сравнении окрасок стандартного р-ра C_6H_6 в уксусной к-те с испытуемым р-ром C_6H_6, извлеченного из газа уксусной к-той; сравнение окрасок проводилось на визуальном колориметре типа КМ-1. В колбу, содержащую очищ. от примесей коксовый газ, добавляли р-р уксусной к-ты, H_2O_2 и р-р $NaNO_3$. После встряхивания к смеси прибавляли р-р NaOH, перемешивали и после отстаивания разбавляли дистилл. водой до объема в 20 *мл*. Стандартный р-р C_6H_6 готовился аналогичным образом и содержал 0,1 *мл* чистого C_6H_6. Сравнение предложенного метода со стандартным методом поглощения C_6H_6 активированным углем показало совпадение результатов. М. Л.

59124. **Аналитическое исследование сырого горного воска: проба на способность отбеливаться для оценки качества горного воска в зависимости от условий экстракции бурого угля. Часть 1. Петер** (Beitrag zur analytischen Untersuchung von Rohmontanwachs: Bleichfähigkeitsprüfung zur Beurteilung der Montanwachs-Qualität in Abhängigkeit von den Extraktions-Bedingungen der Braunkohle, 1. Teil. Peter E.), Fette und Seifen, 1954, 56, № 6, 384—388 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Критич. обзор литературы по горному воску и методам его анализа, а также методика определения эффекта отбелки, предназначенная для оценки качества горного воска. Б. Э.

59125. **Новая лабораторная электрическая тоннельная печь для ускоренного определения зольности проб угля. Подбельский Г. Н., Начаркин Н. В.** В кн.: Вопр. переработки и качества углей Кузнецкого бассейна, М., Углетехиздат, 1954, 53—60

Описана конструкция механизированной тоннельной печи для озоления проб твердого топлива мощностью 2,6 *квт*, заменяющей по производительности 5—6 обычных муфельных печей и выполненной из огнеупорного кирпича. Вес установки 205 *кг*; габариты 1890 × 520 × 880 *мм*; рабочая т-ра 900°. Предусмотрен непрерывный самоподсос воздуха к топливу. Процесс озоления ускоряется благодаря применению противней увеличенного размера. Н. К.

59126 Д. **Изучение некоторых закономерностей поведения сернистых соединений в твердом энергетическом топливе при его комплексном энерготехнологическом использовании. Белосельский Б. С.,** Афтореф. дисс. канд. техн. н., Моск. энерг. ин-т, М., 1955

59127 П. **Коксование угля** (Carbonisation of coal) [The Coppee Co. (Great Britain) Ltd]. Австрал. пат. 160313, 13.01.55

Предложен способ обработки угольной шихты перед коксованием в коксовых печах, по которому шихта подвергается в камере или камерах воздействию вибрации с помощью устройства, состоящего из серии параллельных стержней или трубок, смонтированных на поперечной раме, причем спец. приспособлением им сообщается продольное качательное движение высокой частоты. Расположение стержней или трубок, мощность и частота качаний подбираются таким образом, чтобы вибрационные движения были достаточными для уплотнения шихты и полностью поглощались массой топлива; благодаря этому стенки камеры или камер не подвергаются вибрационным воздействиям. Н. К.

59128 П. **Коксование угля. Памар** (Method of coal coking and for carrying out this method. Pamart Ch.) [Charbonnages de France]. Англ. пат. 712996, 4.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2714 (англ.)]

Способ коксования смеси углей, содержащих >35% летучих в-в, с полукоксом отличается предварительной сушкой шихты, дроблением и увеличенной плотностью загрузки (0,64—0,8 *т/м²*), достигаемой без трамбования, что позволяет увеличить производительность коксовой камеры. В К.

59129 П. **Обезвреживание каменноугольного пека. Уоллес** (Coated non-irritating coal tar pitch. Wallace Burgess P.) [Whitehead Brothers Co.]. Пат. США 2714077, 26.07.55

Мягкий каменноугольный пек, содержащий вредные в-ва (фенолы, крезолы, хризены), для предотвращения раздражающего действия на человеческую кожу предлагается измельчать и покрывать маслом или парафином, не растворимыми в пеке и не растворяющими пек. Расход покрытия 0,25—2,5% от веса пека. В. К.

59130 П. **Получение горючих газов, применяемых в двигателях внутреннего сгорания, особенно в автомобильных двигателях. Хейнрих** (Verfahren zur Erzeugung von zum Betrieb eines Verbrennungsmotors, insbesondere eines Kraftfahrzeugmotors, dienendem Brenngas. Heinrich Richard) [Metallgesellshaft A.-G.]. Пат. ФРГ 875557, 4.05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1179 (нем.)]

Горючие газы получают газификацией твердых горючих материалов, напр. антрацита, в газогенераторе. С целью удаления корродирующих S-, Si-, F- и т. п. соединений к газу, выводимому из газогенератора, и (или) к шихте добавляются в-ва, способствующие переводу корродирующих газообразных соединений в негазообразные соединения. Последние отделяются в механич. и (или) электрич. газоочистителе. Б. Э.

59131 П. **Способ сжатия газа в дальних газопроводах** (Procédé de compression du gaz dans une conduite de gaz à longue distance) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Франц. пат. 1067042, 11.06.54 [Chaleur et ind., 1955, 36, № 362, d 131 (франц.)]

Потери энергии, имеющие место в дальних газопроводах, требуют устройства промежуточных пунктов

для сжатия газа. С другой стороны, в некоторых точках требуется отводить газ для питания местной сети и, так как давление в ней ниже, чем в общем газопроводе, необходимо понижать давление в газопроводе для питания местной сети. Следовательно, в некоторых пунктах есть необходимость сжатия одной части газа и расширения другой его части. Изобретение имеет целью сочетание этих двух процессов. Для этого рекуперируют энергию, необходимую для сжатия, сообщая повышенное давление всей массе газа, т. е. не только газу, который должен быть передан дальше, но также и газу, который надо отобрать. Отсюда следует (и в этом существо патента), что отводят газ в кол-ве, соответствующем тому, которое подвергают расширению в турбине после подогрева. Эта турбина дает необходимую для сжатия энергию. Г. М.

59132 П. Способ и аппарат для отгонки летучих компонентов из твердого углеродсодержащего горючего. Борх (Method and apparatus for expelling volatile constituents from solid carbonaceous fuel. Borch Niels Sofus) [F. L. Smidth and Co.]. Пат. США 2710280, 7.06.55

Аппарат состоит из вращающегося барабана, смонтированного на общей горизонтальной оси аппарата, и имеет секции предварительного подогрева (СП) и нагрева (СН). В СН поддерживается слой загрузки заданной высоты. Барабан снабжен устройством, которое позволяет вращать его в направлении, обратном движению горючего, с целью перемешивания последнего и направлять горючее раньше в СП, а затем в СН. На стенках СН на оси барабана установлены две пары электродов, одна на одном конце и другая на другом конце СН. Во время вращения барабана противоположные электроды каждой пары погружены в горючее. С помощью электродов через перемешиваемое в барабане горючее пропускают электрич. ток; образующиеся при этом летучие компоненты выходят из СН через СП. Через многочисленные отверстия в стенке СП на значительном расстоянии от СН внутрь барабана пропущены подающие воздух трубы, концы которых внутри барабана выступают над слоем горючего, проходящего через СП. С. Г.

59133 П. Использование растворов сульфатов для извлечения ценных продуктов из коксового газа. Хок (Process for using sulphate liquors for recovering values from coke oven gas. Hoak Richard D.), Пат. США 2712980, 12.07.55

Отработанные травильные и подобные им р-ры, содержащие $FeSO_4$ и H_2SO_4, используются для извлечения из коксового газа NH_3, H_2S, HCN, HCNS, C_5H_5N и некоторых их солей. Для этого коксовый газ промывают в скруббере в условиях противотока указанным выше р-ром, имеющим pH 6,2—7,0, и получают щелок, содержащий $(NH_4)_2SO_4$, сульфид и ферроцианид Fe, NH_4SCN и смоляные основания. Из скруббера отбирают часть исходного р-ра в той точке, где он имеет pH 6,2—6,3, добавляют к р-ру NH_3 до получения pH 7,2—7,5 и выделяют C_5H_5N; отгоняют последний с помощью водяного пара и освобожденный от C_5H_5N р-р возвращают в скруббер. Из полученного в скруббере щелока отгоняют с помощью водяного пара смоляные основания и окисляют щелок O_2-содержащим газом при pH 6,5—7,5 и т-ре 45—50° для превращения сульфида Fe в окись Fe и свободную S; кристаллизуют из щелока $(NH_4)_2SO_4$, а полученный при этом маточный р-р обрабатывают с помощью H_2SO_4 (1 моль к-ты/1 моль NH_4SCN) при нагревании для конверсии NH_4SCN в $(NH_4)_2SO_4$ и HSCN (газ); последний обрабатывают с помощью NH_4OH и получают р-р NH_4SCN. Смесь твердых продуктов — окиси и ферроцианида Fe и свободной S — выщелачивают р-ром каустика для удаления ферроцианида Fe, а остаток подвергают пенной флотации для отделения S и получения окиси Fe. Часть последней можно добавлять в исходный р-р для улучшения улавливания H_2S из коксового газа. С. Г.

См. также: 57574, 58459, 58467, 58486, 59787, 59823, 60518

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

59134. Нефть. Хилл (What is petroleum? Hill J. Bennett), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 7, 1398—1401 (англ.)

Краткое описание хим. состава нефтей. Указывается на необходимость уточнения строения углеводородов высших нефтяных фракций и соединений, содержащих S, N и O. Библ. 13 назв. Е. П.

59135. Исследования в области химии нефти. Россини (Research in petroleum chemistry. Rossini Frederick D.), Sci. Counselor, 1954, **17**, № 3, 91—94 (англ.)

59136. Методика исследования нефтей. Павлова С. Н., Дриацкая З. В. В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 7—23

Приводится программа и методика исследования нефтей, предусматривающие получение данных, необходимых для проектирования новых нефтеперерабатывающих з-дов, позволяющих планировать переработку нефти на действующих з-дах и характеризующих нефти для геолого-разведочных организаций. Б. Э.

59137. Потери в нефтепереработке. Фаулер, Бакхолз, Булл (Losses in refinery operations. Fowler I. H., Bucholz C. A., Bull A. D.), Canad. Oil and Gas Inds., 1955, **8**, № 1, 49—52 (англ.)

Краткое описание основных процессов нефтепереработки, осуществляемых на з-де в Эдмонтоне, и сопровождающих их потерь нефти, нефтепродуктов и газов. И. А.

59138. Значение и свойства котельных топлив. Грасман (Bedeutung und Eigenschaften des Heizöls. Graßmann), Heiz-Luft-Haustechn., 1954, 5, № 5, 178—180 (нем.)

Приводятся основные свойства котельных топлив каменноугольного и нефтяного происхождения и обсуждается вопрос о сравнительной экономичности твердых и жидких топлив. Б. Э.

59139. Английский нефтеперерабатывающий завод с установкой каталитического крекинга (термофор). Джонс (British refinery on stream. Jones C. Morgan), Petrol. Engr, 1955, **27**, № 2, C47, C50, C52 (англ.)

59140. Термодинамические свойства углеводородов и их производных. Пицер, Пиментел, Браттен (Thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Pitzer K. S., Pimentel G. C., Brattain R. R.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 28, 341, 343, 345—346 (англ.)

59141. Сравнение нефтей западной Канады по содержанию в них ванадия и никеля. Ходжсон (Correlation of the crude oils of western Canada by the vanadium and nickel content of the oils. Hodgson G. W.), Oil in Canada, 1954, 6, № 35, 28—30, 32 (англ.)

V и Ni образуют в нефтях металлич. порфириновые комплексы, очень напоминающие хлорофилл. Основное отличие порфириновых комплексов от хлорофилла наблюдается в центре молекулы, где атом Mg, соединенный с четырьмя атомами N, замещен соответственно атомами V или Ni. Мол. вес порфирина составляет

∼500, порфирин полностью растворим в большинстве углеводородов и в значительной мере перегоняется вместе с ними. Содержание V и Ni определялось колориметрич. методами: V с помощью — дифенилбензидина, а Ni — с помощью диметилглиоксима. Абс. конц-ия V и Ni приблизительно пропорциональна уд. весу нефти, но по мере старения нефтей, ввиду меньшей стабильности V-комплексов, конц-ия V-порфирина снижается быстрее, чем конц-ия Ni-порфирина. Показано, что соотношение конц-ий V и Ni в ряде девонских нефтей обратно пропорционально их возрасту. А. Ч.

59142. Актуальность каталитических процессов в нефтепереработке. Ворхис (Catalytic processes occupy crucial position. Voorhees Vanderveer), Petrol. Engr, 1955, **27**, № 3, C26, C28, C30, C31 — C32 (англ.)

Обзор применения каталитич. методов в нефтеперерабатывающей промыш-сти, главным образом в США. Приведен перечень действующих и строящихся установок каталитич. крекинга и реформинга в США и др. странах, с указанием их местонахождения, характера и производительности. В. Щ.

59143. Газы нефтепереработки и химический синтез на их основе. Ферреро (Les gaz de raffineries et la synthèse chimique. Ferrero P.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 3, 247—256 (франц.; рез. фламанд., англ., нем.)

59144. Продукты нефтехимического синтеза. Эглофф (Produtos pertroquimicos. Eghloff Gustav), Rev. brasileira quim., 1955, **40**, № 236, 174, 176, 178, 180, 182, 184, 186, 188, 190, 192, 194, 196, 198 (порт.)

Популярная статья. В. К.

59145. Роль автоматики в конструировании нефтеперерабатывающих установок. Бартон (Influence of automatic control on plant design in the petroleum industry. Barton Paul D.), ISA Journal, 1955, **2**, № 2, 39—40 (англ.)

59146. Термическое и каталитическое разложение углеводородов. Стерба, Хенсел (Pyrolytic and catalytic decomposition of hydrocarbons. Sterba Melvin J., Haensel Vladimir), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 9, 1888—1894 (англ.)

Обзор научных публикаций в области термич. и каталитич. крекинга и каталитич. реформинга с мая 1953 г. по май 1954 г. Библ. 95 назв. В. Ш.

59147. О характере распада дифенилэтана в присутствии керосина-рафината. Алиев Ш. Б., Кошелева Л. М., Изв. АН АзССР, 1954, № 6, 15—22

Исследован процесс крекинга 10, 20, 30, 40 и 50%-ных р-ров [дифенилэтана] в керосине-рафинате (d_4^{20} 0,845, сульфируемых 0%) при 625°. Наибольшая глубина распада дифенилэтана в толуол — 69,1% достигается при 10%-ном р-ре его. С 50%-ным р-ром глубина распада составляет ∼35%. Коксообразование при применении керосина резко снижается. В. Щ.

59148. Приготовление алюмосиликатного катализатора на основе химических представлений. Султанов А. С., Изв. АН УзССР, 1955, № 2, 51—60 (рез. узб.)

Описывается приготовление активного и стабильного катализатора крекинга путем смешения влажных: алюмосиликата с содержанием Al_2O_3 62—63 вес.% и геля кремневой к-ты в соотношении 2 : 1 (на безводн. окислы). Получаемая паста подсушивается до содержания H_2O∼55%, сушится при 105°, таблетируется, прокаливаетя при 600°, активируется 5 мин. конц. HCl, промывается и опять высушивается. Содержание Al_2O_3 в готовом катализаторе 10—13%. Для облегчения регенерации при изготовлении катализатора можно добавлять 7% ламповой сажи. В. Щ.

59149. Роль предварительного подогрева сырья в процессе каталитического крекинга. Мурман (What is the effect of feed preheat in catalytic cracking. Moorman J. W.), Oil and Gas J., 1955, **53**, № 36, 68—73 (англ.)

59150. Каталитическая крекинг-установка ортофлоу в Канаде. Портер (First model «B» orthoflow catalytic cracker in Canada. Porter J. L.), Canad. Oil and Gas Ind., 1955, **8**, № 3, 37—40, 43—44 (англ.)

59151. Газ каталитического крекинга в псевдоожиженном слое. Канасаки (石油流動接解分解ガスについて・金崎建児)，燃料協會誌， Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, №341, 539—547 (япон.; рез. англ.)

Приведена характеристика газов, получаемых на установке каталитич. крекинга в псевдоожиженном слое из арабских и борнейских газойлей. Показано, что эти газы могут служить сырьем для нетфехимич. пром-сти Японии. Н. К.

59152. Газ каталитического крекинга как сырье для химической промышленности. Ямада (化學工業原料としての石油接解分解ガスについて・山田省二)，燃料協會誌， Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, №341, 518—524 (япон.; рез. англ.)

Описана установка каталитич. крекинга с псевдоожиженным катализатором, принадлежащая японской фирме в Иокагаме, и результаты крекинга на ней сырой нефти. Рассмотрены различные направления переработки углеводородов C_3 и C_4, полученных из газа каталитич. крекинга, в частности р-ции пропилена. Н. К.

59153. Развитие процессов каталитического гидрирования под давлением. Пьер (Einiges aus der Entwicklung der Katalytischen Druckhydrierungen. Pier M.), Riv. combust., 1955, **9**, № 5, 409—416 (нем.; рез., итал, англ., франц.)

Кратко описано получение детонационностойких моторных топлив, аммиака, метанола. Г. М.

59154. Сера из нефти. Майор (Le soufre et l'industrie du pétrole. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1955, **22**, № 3, 46—47 (франц.)

Вопросы обессеривания нефти и нефтепродуктов с одновременным получением S. С. Г.

59155. Исследование механизма действия антикоррозионных присадок к маслам методом радиоактивных индикаторов. Заславский Ю. С., Крейн С. Э., Шнеерова Р. Н., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 10, 1815—1821

Приводятся методики синтеза антикоррозийных присадок и исследования образования пленок на поверхности металла. Показано, что образование присадкой пленки, происходящее с участием ее основного компонента S или P, представляет собой сочетание процессов адсорбции и хим. взаимодействия между поверхностью металла и основным компонентом присадки. Адсорбция преобладает при низких т-рах, а хим. взаимодействие — при высоких. Б. Э.

59156. Методы введения (впрыскивания) присадок в нефтепродукты. Лоуи (Five methods for... injecting petroleum additives. Lowy Lawrence), Petrol. Process, 1955, **10**, № 3, 357—360 (англ.)

59157. Получение и применение нефтяного парафина. Мак-Кью, Кердс (Wax — the most versatile product of the oil industry. McCue C. F., Curds S.), Inst. Petrol. Rev., 1955, **9**, № 101, 97—101 (англ.)

59158. Комплексы мочевины. Основные сведения. Домаск, Коби. Применение мочевины для выделения парафинов. Феттерли (Urea complexes. Fundamentally speaking. Domask William G., Kobe Kenneth A. How they're Applied. Fetterly Lloyd C.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 4, 128—133, 134—137 (англ.)

21*

Обзор применения мочевины для избирательного удаления *н*-парафинов из различных нефтепродуктов, начиная от бензинов до тяжелых дистиллатов. Путем обработки мочевиной можно повысить детонационную стойкость моторных топлив, понизить т-ру застывания реактивных топлив и в некоторых случаях осуществить депарафинизацию смазочных масел. Рассматривается использование тиомочевины вместо мочевины. Библ. 69 назв. См. также РЖХим, 1956, 13857. Е. П.

59159. **Новые наблюдения по образованию мелкой пузырчатости в битумных покрытиях. Рик** (Neue Beobachtungen zur Kleinblasenbildung bei bituminösen Schichten. Rick Anton W.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, 5, № 7, 225—226 (нем.)

59160. **Выбор битумов, пригодных для производства кровельного картона. Темме** (Die Auswahl der geeigneten Bitumen für die Dachpappenindustrie. Temme Th.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw., Stoffe, 1954, 5, № 2, 33—37

Рассматриваются требования к битумам, предназначенным для произ-ва кровельного картона. См. РЖХим, 1956, 37047. Б. Э.

59161. **Исследование процесса реформинга пропана. Марку** (Contribution a l'étude du reforming du propane. Marcu Liviu), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1954, № 28, 42—63 (франц.)

Обзор термич. и каталитич. процессов превращения парафиновых, олефиновых, ацетиленовых, циклопарафиновых и ароматич. углеводородов. Рассмотрение механизма процесса сгорания углеводородов, а также результатов работ последних лет над реформингом углеводородов C_3 и C_4. Библ. 145 назв. Е. П.

59162. **Природные газы. Михайлов** (Природни газове. Михайлов Иван), Природа (София), 1955, 4, № 5, 5—11 (болг.)

59163. **Метастабильное равновесие при определении точки росы природных газов в условиях образования гидратов. Кобаяси, Кац** (Metastable equilibrium in the dew point determination of natural gases in the hydrate region. Kobayashi Riki, Katz Donald), J. Petrol Technol., 1955, August, 51—52 (англ.)

С целью выяснения причин различия между т-рой равновесия и точкой росы природного газа в условиях образования гидратов приведены диаграммы состояния системы CH_4 — вода в зависимости от т-ры и конц-ии H_2O, на которых приведены точки росы: при наличии контакта CH_4 — жидкая вода (I) и CH_4 — гидраты (II). Показано, что при данном давлении первые лежат ниже вторых (метастабильное равновесие), что имеет значение при определении точки росы природного газа по выпадению капель воды на охлаждаемом зеркале прибора, так как показанная прибором т-ра будет ниже точки росы или т-ры гидратообразования при наличии контакта газ—гидраты в газопроводе. Указывается, что метастабильное равновесие должно учитываться при составлении диаграмм равновесия углеводород — вода и служить добавлением к ранее проведенным исследованиям этого вопроса. В. К.

59164. **Рациональное использование природного газа в Чехословакии. Даньгелька** (Racionální využití zemního plynu v ČSR. Daňhelka Jaroslav), Za socialist. vědu a tech., 1955, 5, № 10, 445—448 (чеш.)

59165. **Химическая переработка природного газа. Сабо** (A földgáz kémiai feldolgozása. Szabó Zoltán), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 11, 335—340 (венг.)

Рассмотрены основн. направления переработки. К. З.

59166. **Оценка одорантов с помощью нового аппарата. Неверс** (How odorants are evaluated by use of new apparatus. Nevers Ashley D.), Amer. Gas. J., 1955, 182, № 2, 20—23 (англ.)

59167. **Газовая сажа. Бид, Стокс** (Carbon black. Beede Alan F., Stokes C. A.), Petrol. Process, 1954, 9, № 9, 1410—1416 (англ.)

59168. **Коацервация нафтеновых мыл с участием нефтяных углеводородов. Исмаилов А. Г., Мамедова Л. З.,** Тр. Азерб. ун-та, сер. хим., 1954, № 3, 39—44

Изучалась зависимость состава средней фазы трехфазной жидкой системы, состоящей из масла, мыла, воды и электролита от конц-ии исходного р-ра мыла, среднего мол. веса и кол-ва масла. Применялись: Na-мыла из смеси чистых нафтеновых к-т, газойль из масляной балаханской нефти и NaCl (электролит). Показано, что при разбавлении исходного р-ра мыла и с уменьшением его мол. веса степень гидратации частиц мыла увеличивается, а степень сольватации уменьшается. Изменение кол-ва масла, вводимого в систему мыло — вода—электролит, почти не влияет на состав средней фазы. Б. Э.

59169. **Проект германского стандарта DIN 51610 на испытание сжиженных газов. Отбор пробы** (Prüfung von Flussiggas. Probenahme. Norm-Entwurf Juni 1955 DIN 51610), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 5, 326 (нем.)

Описание пробоотборников для сжиженных газов емк. от 0,1 до 7,0 *л* при максим. рабочем давл. 16,7 *кг/см²* при 40°. Методика отбора проб пробоотборником каждого типа. Б. Э.

59170. **Пояснения к проектам норм DIN 51766 и 51774 на испытание жидких топлив. Билер** [Prüfung flüssiger Brennstoffe. Erläuterungen zu den Norm-Entwürfen DIN 51766, 51774 (Januar 1954). Bieler W.]. DIN-Mitt., 1954, 33, № 6, 271—272 (нем.)

Даются краткие пояснения к методам DIN 51766 — определение H_2S; DIN 51774 — определение бромного числа и числа сульфирования (для расчета содержания олефинов и ароматич. углеводородов) и DIN 51766 — определение остатка при испарении (с продуванием струей нагретого воздуха). Б. Э.

59171. **Быстрый метод определения способности керосина к нагарообразованию. Джейвс, Лидделл** (A rapid method for determining the char value of kerosine. Javes A. R., Liddell Miss C.), J. Inst. Petrol., 1954, 40, № 366, 170—174 (англ.)

2 *л* испытуемого керосина быстро перегоняют в токе N_2 до остатка 140 *мл*. Последний сжигается в спец. горелке и образовавшийся за 5 час. нагар взвешивается. Кол-во нагара, отнесенное к 1 *л* исходного керосина, при помощи переводного графика приводится к величинам, получаемым по стандартному методу. Продолжительность определения 8 час. вместо 27 час. по стандартному методу. Приводится описание аппаратуры. В. Щ.

59172. **Микроопределение элементарного состава низкокипящих углеводородов и нефтяных продуктов. Байбаева С. Т., Соловьева Н. В.** В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 287—294

Разработан микрометод определения С и Н в низкокипящих индивидуальных углеводородах и нефтепродуктах. Путем автоматич. вскрытия ампул с навеской при помощи электромагнитной катушки предотвращаются потери при внесении навески легколетучих соединений в трубку для сожжения, а в результате одновременного охлаждения и сжигания коптящим пламенем навески продукта достигается равномерное окисление без взрыва. Проверка метода на индивидуальных соединениях и нефтепродуктах показала, что по точности метод не уступает обычному микроаналитич. методу определения элементарного состава твердых и нелетучих органич. соединений. Б. Э.

59173. Определение удельной поверхности сажи в заводских условиях. Дужанский И. Н., Завод. лаборатория, 1956, 22, № 3, 320—322

Упрощенный кинетич. метод определения уд. поверхности сажи основан на измерении кол-ва С, отлагающегося на поверхности частиц сажи в результате термич. разложения С и пропорционального уд. поверхности сажи. Отношение увеличения веса двух равных навесок сажи: эталонной и испытуемой, одновременно внесенных в атмосферу нагретого углеводорода, равно отношению их уд. поверхностей. Уд. поверхность исследуемой сажи S может быть определена по ф-ле: $S = S_{эт} \cdot \Delta P / \Delta P_{эт}$, где ΔP — увеличение веса навески исследуемой, а $\Delta P_{эт}$ — эталонной сажи. В предлагаемом методе термич. разложению подвергается природный газ, что упрощает методику и аппаратуру. М. Л.

59174. Методика определения баланса серы в продуктах каталитического крекинга. Абаева Б. Т., Арамян Е. С. В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 264—275

На лабор. установке проточного типа одновременно с определением баланса продуктов каталитич. крекинга производится определение баланса S, входящей как в состав жидких и газообразных продуктов каталитич. крекинга, так и в состав газообразных продуктов, получаемых при регенерации катализатора. Приведены методики определения H_2S, SO_2, меркаптанов, CO_2 и CO. Б. Э.

59175. Ускоренный адсорбционный метод определения группового углеводородного состава нефтяных фракций. Павлова С. Н., Дриацкая З. В., Гофман П. С., В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 51—61

Разработанный метод позволяет установить содержание метано-нафтеновых углеводородов, трех групп ароматич. углеводородов и смолистых в-в в керосиновых, газойлевых и масляных фракциях нефти. В качестве адсорбента применяется силикагель марки АСК (28—50 меш) с разделяющей способностью не ниже 40, а в качестве р-рителя деароматизированная фракция 60—80° прямой перегонки. Десорбция производится фракцией до 60—80°, бензолом и спиртобензолом. Весовое отношение испытуемого продукта и силикагеля 1 : 10, разбавление 1 : 3, объемная скорость — 0,4 *мл/мл* сорбента в час. Разработаны методика и аппарат для определения разделяющей способности адсорбентов, при этом в качестве эталонной жидкости предложена смесь 80% цетана и 20% α-метилнафталина или керосиновая фракция (150—350°) прямой гонки, содержащая 20—22% ароматич. углеводородов. Б. Э.

59176. Современные исследования в области топлив. Петрик (Why fuel research in the «atomic age». Petrick A. J.), J. Chem. Metallurg. and Mining Soc. S. Africa, 1955, 55, № 10, 223—234 (англ.)

59177. Применение перекиси водорода для реактивных двигателей. Кливер (Using hydrogen peroxide. Cleaver A. V.), J. Brit. Interplanet. Soc., 1955, 14, № 3, 159—164 (англ.)

59178. Влияние олефинов и бутана на октановое число моторных топлив в эксплуатационных условиях. Гийо, Кермаррек, Вишневский, Вейсман (Effet des oléfines et du butane sur l'indice d'octnae route. Guyot R., Kermarrec F., Vichnievsky R., Weissmann J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, 10, № 5, 447—456 (франц.; рез. англ.)

59179. Бензины. Вечорек (Benzin — früher und heute. Wieczorerc Asta), Wiss. und Fortschr., 1955, 5, № 4, 91—94 (нем.)

Популярное изложение способов получения бензинов и их краткая характеристика. Б. Э.

59180. Зависимость между стабильностью моторных топлив и их индукционным периодом. Донахью (Correlation of induction tests with motor fuel stability. Donahue R. W.), ASTM Bull., 1954, № 200, 61—63 (англ.)

Связь между индукционным периодом бензинов и их стабильностью при хранении зависит от состава бензина, кол-ва тетраэтилсвинца, кол-ва и типа антиокислителя и деактиватора металла. Без учета этих факторов никакой зависимости между индукционным периодом бензинов и временем хранения их до образования 10 *мг* смол на 100 *мл* бензина не наблюдается. Исследовались 6 образцов бензина, состоящих из различных компонентов: продуктов прямой гонки, каталитич. и термич. крекинга, полимеризации, термич. реформинга, а также газовых. Все бензины готовились с 0,45 и 0,9 *мл/л* ТЭС без антиокислителя и с различными кол-вами аминофенола и фенилендиамина. Образцы бензинов хранились при 43°, и для каждого из них установлена зависимость между временем образования 10 *мг* смол и индукционным периодом. Для некоторых бензинов кон-ция ТЭС не влияет на зависимость содержания смол при хранении от индукционного периода, в то время как тип антиокислителя оказывает существенное влияние; у других, наоборот, не влияет характер антиокислителя, но оказывает влияние конц-ия ТЭС и у третьих оказывают влияние оба фактора. При низких конц-иях антиокислителя характер его не влияет на зависимость «смолы — индукционный период». Для одного из бензинов при большом индукционном периоде (1000—2000 мин.) наблюдается короткий срок образования 10 *мг* смол, мало увеличивающийся с повышением содержания антиокислителя, несмотря на резкое возрастание при этом индукционного периода. Наличие определенной зависимости «смолы — индукционный период», существующей только для отдельных типов топлив,свидетельствует о том, что образование смол является следствием многих р-ций, механизм которых весьма разнообразен. А. Г.

59181. Получение, свойства и качество жидких топлив. Дирикс (Herstellung, Eigenschaften und Güte von flussigen Kraftstoffen. Dierichs Alfred), Kraftfahrzeugtechnik, 1954, 4, № 6, 172—175 (нем.)

Краткое описание процессов термич. и каталитич. крекинга, реформинга, полимеризации и алкилирования, а также характеристика качества основных продуктов, получаемых в результате этих процессов. Данные по качеству дизельных топлив и улучшению их цетанового числа с помощью присадок. Начало см. РЖХим, 1955, 35613. Б. Э.

59182. Определение энергии и классификация химических ракетных топлив, а также расчет наклонных и вертикальных траекторий, вплоть до окружной скорости. Штетбахер (Energiebestimmung und Klassifizierung chemischer Raketentreibstoffe sowie Berechnung schiefer und senkrechter Flugbahnen bis zur Kreisbahngeschwindigkeit. Stettbacher Alfred), Techn. Rundschau, 1954, 46, № 33, 5, 7 (нем.)

Дается расчет для определения теплот и т-р сгорания H_2 и C_2H_2 в кислороде и воздухе; приводится значения полученных величин. Б. Э.

59183 Октановое и цетеновое числа и молекулярная структура нефтепродуктов. Паджис (Il numero di ottano e di cetene e la struttura molecolare dei prodotti petroliferi. Pagis S. U.), Antincendio, 1954, 6, № 2, 107—108 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп.)

Популярное изложение значения октановых и цетеновых чисел для оценки качества топлив и их связи с хим. составом последних. В. Щ.

59184 **Применение тяжелого дизельного топлива в быстроходных дизелях. Хейвман, Рао, Натараджан** (The effect of light diesel oil on high speed diesel engines. Havemann H. A., Rao M. R. K., Natarajan A.), J. Indian Inst. Sci., 1954, **36**, № 2, Sec. B., 59—79, Pl. 5—9 (англ.)

Проведены испытания дизельных топлив на двух дизелях форкамерного типа со степенью сжатия 19:1 и одном дизеле обычного типа со степенью сжатия 16,75 : 1 при 1500 об/мин. Первые два двигателя проработали по 2000, а третий 1500 час. Установлено, что при работе в течение длительного времени (500—1000 час.) на тяжелых дизельных топливах наблюдается повышенный износ, пригорание колец, прогар клапанов и т. п. бескомпрессорных быстроходных дизелей. Использование спец. топлив для быстроходных дизелей, а также применение хромированных поршневых колец улучшает работу двигателей. В. С.

59185. **Изменение технологической схемы получения дизельного топлива на атмосферной трубчатой установке. Эрлих Б.**, Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1955, № 3, 11—13

Изменением технологич. схемы работы установки, проведенным без капитальных затрат и заключающимся в изменении вывода дизельного топлива из ректификационной колонны и ее температурного режима, а также включении в работу второй колонны, удалось улучшить качество дизельного топлива и увеличить отбор суммы светлых продуктов с 40,8% до 43,2%. Приводится усовершенствованная схема процесса. Б. Э.

59186. **Синтез по Фишеру—Тропшу. Холл** (Fischer — Tropsch synthesis. Hall C. C.), Research, 1956, **9**, № 1, 7—15 (англ.)

Обзор современных способов каталитич. синтеза углеводородов из CO и H_2. Рассмотрены методы получения синтез-газа из угля и его очистки от S, типы применяемых катализаторов, методы осуществления р-ции синтеза, типы аппаратуры и характеристика получаемых продуктов. Библ. 20 назв. В. К.

59187. **Конструкция и условия работы опытной установки с псевдоожиженным катализатором для синтеза по Фишеру — Тропшу. Холл, Тейлор** (Design and operation of a fluid catalyst pilot plant for Fischer —Tropsch synthesis. Hall C. C., Taylor A. H.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 376, 101— 124 (англ.)

59188. **Использование технического спирта в сочетании с нормальным и тяжелым топливами в быстроходных дизелях. Хавеман, Рао, Натараджан, Нарасимхан** (The utilization of power alcohol in combination with normal and heavy fuels in high speed diesel engines. Havemann H. A., Rao M. R. K., Natarajan A., Narasimhan T. L.),J. Indian Inst. Sci., 1953, **35**, № 4, Sec. B, 215—247, P18—10 (англ.)

Испытания на одноцилиндровом двигателе Рикардо с форкамерной дизельной головкой при степени сжатия 22, *n* 1250 об/мин смесей тяжелого топлива с 5—10% безводн. спирта показали легкую расслаиваемость от следов воды и отсутствие улучшения процесса (в отношении термич. к. п. д, предела дымления, т-ры выхлопа). Смеси спирта с котельным топливом практически неосуществимы. На том же двигателе проведены испытания с раздельным введением тяжелого дизельного топлива обычной системой впрыска и спирта через карбюратор во всасывающей системе. Максим. кол-во спирта ограничено возникновением стука и составляет 36% от кол-ва топлива при полной нагрузке. Максим. мощность повышается на 16% с одновременным повышением термич. к. п. д. и резким снижением дымности выхлопа. Испытания с раздельным введением спирта и тяжелого топлива проведены также на одноцилиндровом двигателе с открытой камерой сгорания при степени сжатия 16 и n=1500 об/мин., с 3 типами топлив: А — уд. в. 0,74, цетановое число (ЦЧ) 45, вязкость при 38° — 4,1 *ccm*; Б — уд. в. 0,87, ЦЧ 40, вязкость 6,7 *ccm*; В — котельное топливо с уд. в. 0,90, вязкостью 96 *ccm*. Максим. кол-во спирта 60—70% лимитируется пропусками воспламенения, а не стуком, который в этом двигателе отсутствует. Максим. мощность повышается при этом на 45%. На чистом котельном топливе возможна работа при допустимой степени дымления лишь на 50% полной нагрузки. Уменьшение дымления при введении спирта объясняется уменьшением кол-ва тяжелого топлива, более ранним окончанием впрыска, ускорением сгорания. А. С.

59189. **Определение низшей теплотворной способности топлив расчетным методом. Тарасов А. И., Ряснянская А. Я., Музыченко В. П., Кудрявцева Н. А.** В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 312—318

На основе большого эксперим. материала выведена эмпирич. ф-ла для определения содержания водорода в стандартных легких нефтепродуктах при известной теплотворности по бомбе: $H = 0{,}005\ Q_\delta - 41{,}4$, где H — содержание водорода в испытуемом топливе в процентах, Q_δ — теплотворность топлива по бомбе в *кал/г*. Ф-ла применима к нефтепродуктам, теплотворность которых находится в пределах 10 400—11 500 *кал/г*, а содержание водорода в пределах 10,85—16,00%. Для расчета содержания водорода в непредельных углеводородах и бензоле ф-ла не применима. Б. Э.

59190. **Метод исследования химической стабильности топлив. Гуреев А., Саблина З.**, Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 5, 3—6

Окисление топлива предложено проводить кислородом воздуха в ампулах на 550 *мл* с отростком для удобства запаивания, при оптимальном кол-ве пробы топлива 40 *мл*. Заполненную ампулу выдерживают в ванне с тающим снегом в течение 40 мин., запаивают, после чего ампулу нагревают в термостате. После охлаждения ампулы до 0° производят замер поглощенного кислорода, а в окисленном топливе определяется содержание смол, кислотность и перекисное число. По предложенной методике исследовано влияние различных факторов на окисляемость топлив. И. Ш.

59191. **Определение содержания меркаптанов в топливе Т из сернистых нефтей. Могучая З. Н.** В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 281—286

На искусств. смесях индивидуальных меркаптанов с изооктаном и топливом Т исследовалась возможность применения методов Боргстрома и Рейда (взаимодействие меркаптанов с $AgNO_3$) и Адамса (взаимодействие меркаптанов с аммиачным р-ром $CuSO_4$) для определения меркаптановой S в топливе Т; в процессе работы в обе методики внесены уточнения. Оба метода вполне приемлемы для определения меркаптановой S в топливе Т прямой гонки, точность их 0,001%. Более прост и удобен метод Адамса. Б. Э.

59192. **Исследование процесса синтеза моющих присадок к смазочным маслам. Артозуль, Фавр** (Contribution a l'etude de la synthèse d'additifs de détergence pour lubrifiants. Artozoul J., Favre J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, **10**, № 5, 466—476 (франц.; рез. англ.)

59193. **Улучшение смазочных свойств с помощью добавок. Хугель** (Le chimiste en face des problémes

de la lubrification. Hugel G.), Riv. combust., 1955, **9**, № 5, 417—434 (франц.; рез. итал., англ., нем.)

Влияние хим. строения органич. S-соединений на смазывающее действие минер. масел. Г. М.

59194. **Изучение влияния моющих присадок на свойства дизельных масел. Куртель, Бернелен, Ларбр** (Contribution a l'étude fondamentale de la détergence dans les huiles pour moteur Diesel. Courtel R., Bernelin B., Larbre J.), Rev. Inst. franç. petrolé, 1955, **10**, № 5, 477—486 (франц.; рез. англ.)

59195. **Гидродинамическая теория смазки при качении. Капица П. Л.,** Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 4, 747—762

59196. **Производство масел и консистентных смазок. Вендек** (La fabrication des huiles et des graisses. Windeck Jacques), Mach.-outil franç., 1955, **20**, № 98, 113, 115, 117, 119 (франц.)

59197. **Синтез и свойства высокомолекулярных углеводородов смазочного масла. Вопросы получения и очистки. Шислер, Сатерленд** (Synthèse et propriétès d'hydrocarbures de haut poids moléculaire. Problèmes de préparation et de purification. Schiessler W., Sutherland H.), Rev. pétrol., 1955, № 963, 25—27 (франц.)

Обзор работ Американского нефтяного института. Библ. 16 назв. Е. П.

59198. **О физических свойствах и структуре нафтеновых углеводородов масляных фракций. Черножуков Н. И., Сусанина О. Г.,** Нефт. хоз-во, 1954, № 10, 57—61

Приводятся результаты исследования отдельных фракций нафтеновых углеводородов парфюмерного масла и масла МС-20, лишенного изопарафинов, полученных расфракционированием путем дробной кристаллизации из р-ра в метилэтилкетоне (**I**). Наиболее эффективное изменение растворимости парфюмерного масла в **I** достигается при соотношении масла к **I**, равном 1 : 2. При охлаждении смеси парфюмерного масла с **I** получено четыре фракции, отличающиеся друг от друга по плотности, показателю преломления, данным кольцевого анализа и особенно по вязкости и мол. весу. Более резкое различие в параметрах имеет место для 6 фракций нафтенов, полученных дробной кристаллизацией нафтенов масла МС-20 при охлаждении нагретого до 40° их р-ра в **I** в соотношении 1 : 8. На основании сопоставления результатов анализа выделенных фракций нафтенов и физ. свойств 5- и 6-членных индивидуальных нафтеновых углеводородов авторами показано, что при кристаллизации последующих фракций нафтенов они обогащаются соединениями, содержащими 5-членные циклы, что находится в соответствии с их более низкими критич. т-рами р-рения в избирательных р-рителях. Следовательно, разработанный метод, описание которого приводится в статье, позволяет разделять 5- и 6-членные нафтены. Авторами установлено, что присутствие изопарафинов мешает кристаллизации нафтенов, препятствуя росту их кристаллов и затрудняя осаждение последних. В отсутствие изопарафинов нафтены способны кристаллизоваться из р-ра в **I**, при этом скорость роста и величина кристаллов нафтенов увеличиваются с уменьшением их мол. веса. Б. Э.

59199. **Смазочное масло. Вакана** (潤滑油 . 若栄章), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, № 333, 16—23 (япон.; рез. англ.)

Дается обзор современных проблем в области смазочных масел. Путем применения присадок могут быть получены высококачественные турбинные масла. Описан японский стандартный метод испытания стабильности к окислению изоляционных масел, а также результаты применения регенерированного изоляционного масла. Рассмотрены оценка моторных масел, применяемых для тяжелых нагрузок, эффективность присадок к маслам для сверхвысоких давлений, механизм действия этих присадок и приведены новые таблицы для пересчета вязкости по Редвуду в кинематич. вязкость. Е. К.

59200. **Масло единого типа для любого мотора и любого сезона. Ди-Менто, Леонесса** (Olio «Tipo unico» per qualunque mozore e per qualanque stagione. Di Meneto, Leonessa), ATA, 1954, **7**, № 11, 761—766 (итал.)

Указаны пути получения смазочных масел, отвечающих спецификациям SAE 10W, SAE 20W, SAE20 и SAE 30, пригодных с добавкой антиокислителей и детергентов для любого мотора и сезона. При получении нужного масла исходят из двух различных по вязкости масел, к которым добавляется конц. р-р полиакрилата для достижения необходимого индекса вязкости. Смешением исходных масел в кол-вах, определяемых расчетным путем по номограммам и ф-лам, приведенным в статье, получают масло с заданными свойствами. В. Щ.

59201. **Смазочные масла для быстроходных дизелей. Грофф** (Le huiles de graissage pour moteurs diesel-rapides. Groff J.), Techn. mod., 1954, **46**, № 12, 477—483 (франц.)

59202. **Образование коагулирующих углеродистых частиц в смазочных маслах под влиянием температуры. Бернелен** (Note sur les phénomènes de floculation des particules charbonneuses dans les huiles de graissage sous l'influence de la température. Bernelin Bernard), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 21, 2073—2075 (франц.)

59203. **Исследование абразивных свойств смазки на проволочных канатах металлургического оборудования. Коваленко Н. И.,** Науч. тр. Днепропетр. металлург. ин-та, 1954, № 32, 239—243

Показано, что применение спец. жидкой смазки как средства сохранения канатов не оправдано, так как, спустя некоторое время после нанесения смазки она превращается в абразивный материал, приводящий к разрушению канатов. М. Л.

59204. **Новый крупный завод консистентных смазок в Канаде. Пламмер** (New grease plant for Canada. (Details of the 15 million — lb. capacity plant at Clarkson, Ontario), Plummer), Petroleum, 1954, **17**, № 1, 24—25, 28 (англ.)

59205. **Лабораторная оценка смазочных материалов, применяемых при штамповке металла. Барнс, Кафкас** (Laboratory evaluation of metalforming lubricants. Barnes R. S., Cafcas T. H.), Lubricat. Engng, 1954, **10**, № 3, 147—150, 167, 168 (англ.)

Для оценки качества смазочных материалов, применяющихся при штамповке и прокатке металлов и для волочения проволоки, использовалась переоборудованная установка для испытания материалов на растяжение (разрыв). Образец металла, покрытый испытуемой смазкой, протягивался через вытяжной штамп. Оценочные параметры: работа, затрачиваемая на пластич. деформацию металла, и состояние поверхности образца после вытяжки. Точность метода 5 ÷ 10%. Затрачиваемая работа зависит от типа используемого смазочного материала, его хим. состава и свойств, а также от материала штампа. Применение штампов из карбида вольфрама снижает величину затрачиваемой работы. Наилучшие результаты при испытании Al и Cu-образцов показали водно-масляные эмульсионные смазки, а в случае стальных образцов предпочтительно применение смесей жиров и жирных к-т. Результаты испытаний хорошо совпадают с практикой применения смазочных материалов. В. С.

59206. Химическое обесцвечивание минеральных масел. Фарнанд, Мак-Илхинни, Питерсон, Гишлер, Паддингтон (The chemical bleaching of hydrocarbon oils. Farnand J. R., McIlhinney A. E., Peterson W. S., Gishler P. E., Puddington I. E.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 6, 426—433 (англ.)

Разработан метод обесцвечивания минер. масел путем пропускания через них воздуха при нагревании в присутствии диспергированного металлич. Na, с последующей коагуляцией осадка после прибавления небольшого кол-ва воды; цвет масел определялся в колориметре с красным и зеленым фильтрами. Лабор. опытами и на опытной установке были установлены оптимальные условия: т-ра 200°, 1% Na и продолжительность обработки 20 мин. для свежего масла и 2% Na и 60—65 мин. для отработанного картерного масла. Получаются стабильные к окислению бесцветные масла, причем предварительная обработка щелочью улучшает результаты. Е. П.

59207. Испытание смазочных материалов. Хойнинген-Хюне (Die Prüfung von Schmierstoffen. Hoyningen-Huene A. v.), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 6, 393—397 (нем.)

Обзор. Описаны методы определения свойств смазочных масел, включая определение эмульсионной способности, склонности к вспениванию и старению. Кратко изложены основные методы испытания консистентных смазок. Библ. 4 назв. Е. П.

59208. Расчет индекса вязкости. Румпф (Berechnung des Viscositäts-Index (V. I.). Rumpf Kurt K.), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 5, 308—311 (нем.)

Немецкий перевод метода ASTM Д 567/53 определения индекса вязкости (ИВ) нефтепродуктов, в частности смазочных масел. Дается критика метода и приводится номограмма зависимости ИВ от вязкости при 50° и константы крутизны полученной кривой. Б. Э.

59209. Фактор крутизны вязкостно-температурных кривых. Румпф, Штольте (Der Steilheitsfaktor der Viscosität-Temperatur-Funktion. Rumpf Kurt K., Stolte Herbert), Erdöl und Kohle 1955, **8**, № 6, 424—425 (нем.; рез. англ., франц.)

Приводятся диаграммы перехода от фактора крутизны (ФК), подсчитанного по ф-ле Вальтера, к ФК, подсчитанному по ф-ле Умштеттера для вязкостей при 38 и 50°, а также диаграмма для расчета ФК по Вальтеру при смешении двух различных масел. Б. Э.

59210. Проект германского стандарта DIN 51800 на испытание смазочных материалов. Определение содержания хлор-иона (Prüfung von Schmierstoffen. Bestimmung des ionisierbaren Chlorgehaltes. DIN 51800. Entwurf 1954), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 10, 660 (нем.)

Метод состоит в следующем: консистентную смазку кипятят с разб. HNO_3 до полного разрушения смазки и просветления водн. р-ра. К р-ру добавляют парафин, охлаждают и отфильтровывают. К фильтрату добавляют 1/10 н. р-р $AgNO_3$ и р-р аммиачного сульфата железа. Избыток $AgNO_3$ оттитровывают NH_4CNS до красно-коричневого окрашивания. Ошибка определения $\pm$0,002% хлора. Б. Э.

59211. Метод определения испаряемости масел. Мартынов В. М., В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 157—168

Разработаны метод и прибор для определения испаряемости смазочных материалов с помощью кварцевых микровесов, дающий удовлетворительную воспроизводимость. На ряде масел и смазок показано соответствие эксперим. данным выведенного автором кинетич. ур-ния $a/g_0t = v + b \lg(1 - v)$, где t — время испарения, g_0 — исходная навеска смазочного материала, v — доля испарившегося масла, a и b — постоянные. Сопоставление результатов расчета по лабор. данным с результатами, наблюдаемыми при длительном хранении, показывает, что метод позволяет предварительно оценивать испаряемость малолетучих масел. Б. Э.

59212. Методика отборочных испытаний дизельных масел на двигателе ИТ9-3. Филиппов В. Ф. В сб.: Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, М., Гостоптехиздат, 1955, 140—156

Приводится описание методики отборочных испытаний дизельных масел и масел с присадками, позволяющих оценивать антиокислительные, моющие и антикоррозийные свойства масел. Для выбора оптимального режима работы двигателя снимались его регулировочные и скоростные характеристики и исследовалось влияние на результаты испытаний: угла опережения впрыска, состава рабочей смеси, степени сжатия, кол-ва масла, залитого в двигатель, т-ры масла и охлаждающей жидкости, давления масла, зазора поршневой палец-втулка верхней головки шатуна. Результаты испытания различных масел в большинстве случаев подтвердились при испытаниях этих же масел на полноразмерных автотракторных, танковых, судовых и авиационных двигателях в стендовых и эксплуатационных условиях. Б. Э.

59213 К. Новости нефтяной техники. Нефтепереработка, Бюро техн.-экон. информ. Цимтнефти, М., 1955, № 4, 48 стр. илл. 1 р. 60 к.

59214 Д. Превращение углеводородов при жидкофазной гидрогенизации на техническом катализаторе. Майоров Д. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. гос. ун-т, Л., 1955

59215 П. Разделение нефтяных эмульсий. Клённе, Мейер (Procédé de fractionnement d'émulsions de pétrole. Klönne Theodor, Meyer Harry) [Anorgana Gendorf]. Франц. пат. 1034712, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11584 (нем.)]

Водно-нефтяные эмульсии обрабатывают водн. р-ром фосфатов алифатич. аминов, содержащих более 6 атомов С. Пример: 100 вес. ч. тяжелого нефтепродукта смешивают с 10 вес. ч. 1%-ного водн. р-ра стеариламина или с соответствующей смесью амидов к-т из кокосового масла, которые обрабатываются 5—30 молями окиси этилена и с помощью H_3PO_4 превращаются в фосфаты. Б. Э.

59216 П. Способ и катализатор конверсии углеводородов. Пицер (Process and catalyst for hydrocarbon conversion. Pitzer Emory W.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 506326, 5.10.54

Способ приготовления гелеобразного катализатора из смеси окислов дегидрирующих металлов отличается тем, что конц. водн. р-р разлагающихся при нагревании солей (напр., нитратов) дегидрирующих металлов (Be, Al, Zr, V, Cr, Mo и W) быстро осаждают при 10—38° конц. р-ром щелочи (напр., NH_4OH) при pH 5,2—8,5. После полного осаждения гидроокиси металла осадок отфильтровывают, не промывая его, сушат при 93° и прокаливают 18—36 час. при т-ре по крайней мере 400°, но ниже т-ры деактивации. Ю. Г.

59217 П. Катализатор конверсии углеводородов. Оуэн (Catalyst for hydrocarbon conversion. Owen James R.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 506325, 5.10.54

Для получения катализатора, изменяющего отношение С к Н в углеводородах, состава (вес. %): 5—40 Cr_2O_3, 5—20 BeO и 40—90 Al_2O_3, приготовляют раздельно р-ры солей соответствующих металлов в миним. кол-ве воды и медленно добавляют к ним р-р щелочи (NH_4OH) в таком кол-ве, чтобы образовались гидро-

золи, а не гидраты окислов металлов. Гидрозоли металлов смешивают, осаждают р-ром щелочи гидраты окислов металлов и прокаливают при 500° до полного превращения их в окислы. Ю. Г.

59218 П. Приготовление катализатора. Досса, Мок (Preparation of catalyst. Daussat Russell L., Moak Ottis W.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 506860, 26.10.54

Способ приготовления катализатора дегидрирования, в том числе крекинга лигроина, имеющего постоянную активность и стабильность при нагреве до т-ры 650° и высокую маханич. прочность, отличается тем, что Al_2O_3 или ее гидрат с низким содержанием Na пропитывают р-ром соли тяжелого металла, каталитич. активного при р-циях дегидрирования, или металла VI группы периодич. системы. В частности, катализатор может содержать 8 вес. % окиси Mo. Полученную смесь активируют при 590—650° до разложения соли металла и образования его окиси, смешивают с пластичной глиной (с малым содержанием воды), перемешивают и активируют путем продолжительного нагрева при повышенной т-ре. Ю. Г.

59219 П. Способ и устройство для очистки катализаторов. Трейнер, Бордер (Procédé et dispositif d'épuration de catalyseurs. Trainer R. P., Border L. E.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1050461, 7.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2743 (нем.)]

Регенерированный горячий катализатор (К) непрерывно смешивают с отработанным К, через смесь пропускают восходящий поток газа или пара и собирают К в слой, взвихриваемый очищающим газом или паром. Так, отработанный после крекинга бензина К с т-рой 514°, содержащий 1,95% горючих в-в, смешивают в течение 3 сек. в соотношении 2,3 : 1 с регенерированным К с т-рой 605° и смесь пропускают сверху вниз в течение 5 сек. навстречу поднимающемуся водяному пару. Пребывание смеси К в вихревом слое составляет 30 сек., расход пара 3 *кг*/1000 *кг* К, скорость подачи К 2526 *кг/м²мин*. Я. К.

59220 П. Обработка дистиллатов, состоящих из насыщенных углеводородов. Морнарти (Treatment of saturated distillates. Moriarty Francis C.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2694034, 9.11.54

Метод снижения содержания меркаптанов в нефтяных дистиллатах, состоящих из предельных углеводородов, заключается в смешении дистиллата с олефиновыми углеводородами, взятыми в кол-ве 1—10 об. % от дистиллата, и с ингибитором фенилендиамином (0,0001—0,1 вес. % от дистиллата). Р-ция олефиновых углеводородов и ингибитора с меркаптанами, присутствующими в дистиллате, идет в присутствии кислорода. И. Ш.

59221 П. Удаление первичных галоидалкилов из бензиновых углеводородов. Хоречи, Бойнтон (Removal of primary alkyl halide from hydrocarbons in gasoline boiling range. Horeczy Josef T., Boynton Harry G.) [Standard oil Development Co.]. Пат. США 2690460, 28.09.54

Предложен метод обработки углеводородных смесей, кипящих в температурных пределах, характерных для бензина, загрязненных небольшим кол-вом первичных хлористых алкилов, которые могут быть превращены во вторичные и третичные алкилхлориды, и кипят в тех же пределах. Смесь испаряют и контактируют с бокситом при 260—480° и давл. 5 *кг/см²* в течение 0,01—1 сек. При этом основная часть первичных алкилхлоридов превращается во вторичные и третичные. После контакта с бокситом пары углеводородов, содержащие вторичные и третичные алкилхлориды и не содержащие значительного кол-ва первичных, конденсируются. Конденсат обрабатывают водн. р-ром каустич. соды при 80—260° в течение времени, достаточного для гидролиза вторичных и третичных алкилхлоридов, после чего очищенный от алкилхлоридов продукт выводится. Л. П.

59222 П. Комбинированный процесс деасфальтизации, фенольной очистки и депарафинизации. Пакки (Combination, deasphalting, phenol treating, and dewaxing process. Packie John W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2692222, 19.10.54

Патентуется процесс произ-ва высококачественных смазочных масел, масляных дистиллатов (МД) и более высококипящих остаточных масел (ОМ), не подвергавшихся перегонке и содержащих асфальтовые в-ва. МД вводятся в центральную часть экстракционного аппарата (А), а ОМ вводятся ниже точки введения МД. Селективный р-ритель для ароматич. компонентов— фенол — вводится в верхней части А. Деасфальтирующий р-ритель вводится в нижнюю часть А ниже точки введения ОМ. Экстракт выводится со дна А, причем асфальтовые в-ва от него отделяются. Рафинат, содержащий парафины, удаляется сверху А, и отделяется высококачественное смазочное масло. Л. П.

59223 П. Каталитическое обессеривание и реформинг смесей углеводородов. Стайн (Combination process for the catalytic hydrodesulfurization and reforming of hydrocarbon mixtures. Stine Harrison M.) [The Standard Oil Co.]. Канад. пат. 508429, 21.12.54

Способ реформинга керосиновых и газойлевых фракций с получением высокооктанового бензина и газа, содержащего H_2 и газообразные углеводороды, отличается тем, что последние выделяют из газа с помощью газойля, который затем нагревают для выделения углеводородов и подвергают обессериванию в присутствии обогащенного водородом газа. В качестве катализатора при обессеривании применяется молибдат Co на Al_2O_3; процесс ведется при 400°, 20 *ат* и скорости 1 объем на 1 объем в час. После обессеривания продукт фракционируют с последующим реформингом керосиновой фракции в присутствии катализатора, состоящего из 80 мол. % Al_2O_3 и 20 мол. % Cr_2O_3, при 510°, 1,7 *ат* и скорости 1 объем на 1 объем в час. Реформинг можно проводить, как гидроформинг, в этом случае он идет в присутствии части обогащенного водородом газа. Л. Б.

59224 П. Выделение ванадия и натрия из нефтяных углеводородов (Removal of vanadium and sodium from hydrocarbons) [The British Petroleum Co. Ltd]. Австрал. пат. 163705, 14.07.55

При пропускании нефтяных угеводородов над бокситом при повышенных т-рах и давлении, в отсутствие H_2 удаляется практически весь Na. Затем нефтепродукт снова пропускается над бокситом при повышенных т-рах и давлении, но в присутствии H_2, в этом случае удаляется значительная часть V. И. Р.

59225 П. Хроматы щелочных металлов как ингибиторы смолообразования для смешанных жидких топлив. Трексел (Alkali metal chromates as sludge inhibitors for blended fuel oil. Trexel James J.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2684894, 27.07.54

Патентуется композиция углеводородного жидкого горючего, содержащего до ~80 вес.% топлива, полученного при термич. крекинге, ⩾20 вес.% топлива, полученного каталитич. крекингом, и 0,005—0,5 вес.% хромата щел. металла в виде ~10%-ного водн. р-ра в качестве ингибитора, предотвращающего образование смолистого осадка. М. Щ.

59226 П. Тяжелое жидкое топливо. Карон, Уис, Гленденнинг (Fuel oil composition. Caron John B. R., Wies Calmy, Glendening

Everett B.) [Shell Development Co.], Пат. США 2684292, 20.07.54

Патентуется добавка к беззольным дистиллатным жидким топливам, содержащим значительные кол-ва крекинг-компонентов и растворенную воду, предотвращающая забивание топливопроводов. Добавка — концентрат, состоящий из углеводородного масла и 4—20 вес.% растворимого в нем алифатич. амина, имеющего ⩾1 алкильной группы с 14—18 атомами С. Добавка смешивается с топливом в кол-ве 1 *л* на 1,6—8 *м*³ топлива. М. Щ.

59227 П. Гидравлическая жидкость с низкой температурой замерзания на основе сложных эфиров. Мортон, Гринвуд (Low temperature ester base hydraulic fluid. Morton R. W., Greenwood J.), (Standard Oil Development Co.). Англ. пат. 718179, 10.11.54 (J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, i725 (англ.))

Сложный эфир с 6—20 (8—12, предпочтительно 10—11) атомами С, полученный из алифатич. насыщ. спирта с 2—12 атомами С и насыщ. алифатич. к-ты C_2—C_{12}, смешивают с 4—12 вес. % поли(мет)акрилата с мол. в. 2000—20 000(5000—15000), получая низковязкую гидравлич. жидкость с низкой т-рой замерзания. Напр., акрилоид HF 8125 (I) (45%-ный р-р полиакрилата в углеводородах) в кол-ве 20% в смеси с октилацетатом дает состав с η_{-40} 214,6, сравнительно с обычной вязкостью 490 *ccm* для технич. гидравлич. жидкости, состоящей из минер. масла и 15% I. В. У.

59228 П. Метод получения горючих газов из жидких топлив (Procédé pour la production de gaz combustibles à partir de combustibles liguides) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Франц. пат. 1035759, 31.08.53 [Chaleur et ind., 1954, **35**, № 348, 68d (франц.)]

Процесс получения горючих газов путем конверсии жидких углеводородов с водяным паром проводят в аппаратуре, состоящей из реактора и двух регенераторов с насадкой, работающих попеременно. Водяной пар перегревается в одном из них и поступает в реактор, где реагирует с жидким горючим; продукты р-ции проходят во второй регенератор, нагревая его. После водяного пара сюда подается воздух, который нагревается оставшимся теплом насадки регенератора, а затем в верхней части последнего он смешивается с подаваемым сюда топливом; продукты горения поступают в реактор, внося дополнительное тепло для р-ции. Вместо воздуха можно применять кислород или воздух, обогащенный кислородом. Н. К.

59229 П. Асфальтовые композиции. Хогстратен (Asphalt compositions. Hoogstraaten Jacques Pieter Gerard) [Shell Development Co.]. Пат. США 2697667, 21.12.54

Асфальтовая композиция с пониженной склонностью к выпотеванию содержит окисленный асфальт с числом пенетрации >+4 и 10—20 вес. % (считая на асфальт) щел.-зем. металлич. мыла нафтеновых к-т, имеющих средний мол. в. 250—600. Мыло не влияет на пенетрацию и т-ру размягчения готового продукта. М. Щ.

59230 П. Удаление азота из природного газа. Хейнс (Systems for separating nitrogen from natural gas. Haynes Pierre E.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2716332, 30.08.55

Для очистки природного газа (ПГ) от азота предложено во время пропуска ПГ под давлением магистрального газопровода через систему газовой сепарации добавлять к нему при том же давлении N_2 для повышения его конц-ии в ПГ до требуемых значений для облегчения последующего разделения. Обогащенный азотом ПГ охлаждают затем в теплообменниках до т-ры ниже т-ры кипения CH_4 при данном давлении. Сжиженный при этом CH_4 отделяют от несконденсированного N_2. Последний после отделения редуцируют с произ-вом внешней работы и с т-рой ниже т-ры кипения CH_4 направляют в теплообменники для охлаждения исходного обогащенного азотом ПГ. Из системы получают ПГ, очищенный от N_2. Приведена схема установки. Н. К.

59231 П. Пусковое топливо для дизеля. Гудейл (Diesel engine starting fluid. Goodale R. Wayne) [California Research Corp.]. Канад. пат. 505448, 31.08.54

Предлагается пусковое топливо, обеспечивающее запуск дизеля только от сжатия при низких т-рах. Топливо состоит из легкоиспаряющегося этилового эфира и очищ., легкого и сравнительно маловязкого смазочного масла, содержащего антиокислитель в кол-ве, достаточном для предотвращения образования перекисей. Содержание эфира составляет >60 об. %, а масла<30 об. % А. Ч.

59232 П. Синтез органических соединений. Мак-Грат (Synthesis of organic compounds. McGrath Henry G.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2700676, 25.01.55

Продукты синтеза углеводородов из CO и H_2 в присутствии катализатора группы Fe конденсируются в 2 ступени: 1) при 93—150° и давл. 10,5—38,6 *кг/см*² и 2) при т-ре <66°. Продукты конденсации каждой ступени состоят из двух несмешивающихся слоев: углеводородного и водн. Углеводородные слои соединяют вместе и пропускают в паровой фазе при т-ре 370—480° над катализатором Al_2O_3 для повышения октанового числа. Е. С.

59233 П. Способ конверсии окиси углерода и водорода. Михель, Эрман (Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Michael Wilhelm Ehrmann Kurt) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 922229, 10.01.55

Способ каталитич. конверсии CO с H_2 в углеводороды с числом атомов С в молекуле >1, с применением Fe-катализатора, получаемого полным окислением кусочков или пластинок железа окислительным газом, с последующим восстановлением окислов Fe, отличается тем, что к окислительному газу примешан водяной пар. Дан пример технологич. осуществления процесса. С. Г.

59234 П. Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Загель, Траутвейн (Treibstoff für Verbrennungsmotore. Sagel Hans, Trautwein Albert) [Trautwein & Co.]. Пат. ФРГ 929156, 20.06.55

Предлагается использовать в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания циклич. насыщ., содержащие в ядре кислород соединения, в частности тетрагидрофуран, в чистом виде или в смеси с обычными жидкими моторными горючими. Л. П.

59235 П. Депарафинизация минеральных масел (Verfahren zum Entparaffinieren von Mineralölen) [Edeleanu G. m. b. H.]. Швейц. пат. 295682, 16.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1186 (нем.)]

Предлагается способ депарафинизации различных минер. масел с помощью смеси дихлорэтана и хлористого метилена при низких т-рах, напр., при —10° и ниже. Б. Э.

59236 П. Присадки к смазочным маслам. Дефли (Lubricating oil additives. Deffley Esther M.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2688596, 7.09.54

Способ стабилизации полимеров виниловых эфиров, содержащих 3—12 атомов углеводорода с насыщ. связями, состоит в нагревании р-ра полимера в масле до т-ры 50—100° в течение 20—60 час. Полимер имеет мол. вес. в интервале 20 000—35 000. И. Ш.

59237 П. Способ получения присадок, улучшающих качество смазочных масел. Энгель, Зимон (Verfahren zur Herstellung von Schmierölverbesserungsmitteln. Engel Hans, Simon Walter) [Badische Anilin- und Soda-Fabric A.-G.]. Пат. ФРГ 914007, 24.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 966 (нем.)]

Не менее 8 молей алкилфенола, напр. изобутилфенола, подвергают воздействию 1 моля P_2S_5 и в продукт р-ции вводят один или несколько щел.-зем. металлов, напр. Ca и Zn. Б. Э.

59238 П. Смазочные композиции (Lubricating oil compositions) [California Research Corp.]. Англ. пат. 713186, 4.08.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 66 (англ.)]

Смазочная композиция, содержащая полимерный продукт — полиалкиленгликоль (I) и обладающая повышенной стойкостью к окислению, является смесью минер. масла и I с нормальной окисляемостью; минер. масло присутствует в композиции в кол-ве (по весу) ~1/3 к, примерно, трехкратному кол-ву I. К смеси добавляется растворимый в ней фенолят металла в кол-ве, достаточном для повышения окислительной стабильности смеси; фенолят является металлич. солью алкилзамещ. фенола или крезола, содержащего 4—20 атомов C по крайней мере в одной алкильной группе. Г. М.

59239 П. Смазочная композиция (Lubricating composition) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 716562, 6.10.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 2, 88 (англ.)]

Смазочная композиция состоит из минер. масла и меньшего кол-ва смеси растворимых в масле металл- и углеводород-содержащего сульфоната, сульфированного P-содержащего дициклич. терпена и сульфированного моноциклич. терпена. Г. М.

59240 П. Композиция минерального масла, содержащая полимеры N-алкилзамещенных малеинимидов. Джаммария (Mineral oil compostions containing polymers of alkyl N-substituted maleimides. Giammaria John J.) [Socony Mobil Oil Co.]. Пат. США 2727862, 20.12.55

Минеральные смазочные масла содержат для улучшения индекса вязкости и снижения т-ры застывания 0,1—20% полимера N-алкилзамещ. малеинимидов. Алкилы могут содержать 8—18 атомов C (напр., тетрадецил, гексадецил или октадецил). Е. П.

59241 П. Композиции минеральных масел с добавкой карбонатных бариевых солей (Compositions of mineral oils and carbonated barium salts) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 162511, 5.05.55

Композиция состоит из фракции минер. масла с присадками маслорастворимого, содержащего P осерненного дициклич. терпена и маслорастворимого продукта р-ции CO_2 с основной Ba-солью арилсульфоновой к-ты, имеющей в качестве заместителя алкильную группу с длинной цепью. Л. Ц.

59242 П. Смазочный состав. Лоу (Composition d'huile lubrifiante. Lowe Warren) [California Research Corp.]. Франц. пат. 1070613, 3.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 88 (франц.)]

Смазочный состав представляет собой в основном смазочное масло с добавкой Zn- или Ca-соли смешанного диэфира дитиофосфорной к-ты в кол-ве, необходимом для предотвращения окисления, и небольшого кол-ва, достаточного для защиты от коррозии, вызываемой добавленным антиокислителем, основной Ca- или Ba-соли сульфофенола. Г. М.

59243 П. Минеральные масла, содержащие продукты реакции фосфорного ангидрида и фенола восков. Отто (Wax phenol-phosphorus pentoxide reaction products and petroleum oil fractions containing the same. Otto Ferdinand P.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2698835, 4.01.55

К минер. смазочному маслу прибавляют небольшое кол-во, достаточное для обеспечения смазки при сверхвысоких давлениях и для снижения т-ры застывания масла, продукта р-ции 1 моля P_2O_5 и ~3 молей фенола восков при т-ре 50—150°. И. Ш.

59244 П. Консистентная смазка (Lubricating grease) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 714895, 1.09.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 73 (англ.)]

В состав консистентной смазки входит неуглеводородное масло, содержащее 50 вес. % или более синтетич. сложного смешанного эфира характера смазочного масла, и 5—25 вес. %, предпочтительно 10—20 вес. % (считая на всю смазку) комплекса, содержащего 0,5—2 молей щел.-металлич. мыла алифатич. к-ты C_{12}—C_{22} и 1 моль щел.-металлич. соли карбоновой к-ты с мол. в. <100. Г. М.

59245 П. Консистентные смазки, содержащие сажу. О'Халлоран (Carbon black lubricating grease. O'Halloran Rosemary) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2696471, 7.12.54

Консистентная смазка состоит из обработанного к-той минер. смазочного масла, 1—5 вес. % (на весь состав) Al-мыла предварительно гидрированных жирных к-т C_{12}—C_{22}, 5—25% сажи, 0,5—4% насыщ. жирных к-т C_{14}—C_{20} и, в качестве добавки для обеспечения смазки при сверхвысоких давлениях, 5—15% сульфированного жирного масла. Е. П.

59246 П. Производство консистентной смазки (Manufacture of grease) [N. V. de Baraafsche Petroleum Maatschappij). Австрал. пат. 163472, 7.0/.55

Процесс получения практически безводн. консистентной смазки, в которой загущающее мыло целиком или почти целиком состоит из мыла одного или нескольких щел.-зем. металлов жирной оксикислоты, заключается в нагревании смеси смазочного масла и мыла до т-ры, при которой смесь фактически полностью дегидратируется и мыло диспергируется в колл. состоянии во всей массе смазочного масла. Образовавшаяся гомог. композиция охлаждается до т-ры 99° или ниже при сильном перемешивании. Г. М.

59247 П. Эмульгирующаяся смазочная композиция, применяемая при обработке металлов (Emulsifiable lubricating composition suitable as a metal working lubricant) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 705194, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii186 — ii187 (англ.)]

Предлагается эмульгирующийся смазочный материал, состоящий из: 2590 ч. минер. масла с η_{31} 5,9—41,5 (7,3—20, желательно 10) *сст*; 2—50 ч. присадки для улучшения маслянистости, напр., 10—20 (15)% свиного сала; 2—25 ч. эмульгатора (для образования эмульсии типа масло в воде), а именно: смеси 3—10 сорбитового эфира жирной к-ты, напр. 1 моноолеата сорбита и сложного эфира жирной к-ты с полиоксиэтиленсорбитом, напр., 4% моноолеата полиоксиэтиленсорбита; 0,5—3 ч. эмульгатора (для получения эмульсии типа вода в масле), а именно: растворимого в масле нефтесульфоната (с мол. в. 350—650) одновалентного (Na) или многовалентного (Ca) металла, напр. 2% нефтесульфоната Na (с мол. в. 400—500); мыла, полученного из многовалентного металла (Ca) и жирной к-ты C_{10}—C_{24}, напр. 1% олеата Ca или моноолеата пентаэритрита. В. Щ.

59248 П. Смазочный материал, применяемый при обработке металлов (Lubrifiant convenant au travail des métaux) [N. V. de Bataafache Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1070850, 17.08.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1194 (франц.)]

Смазочный материал состоит из эмульсии масла в воде, к которой добавляют полимер галоидовинила или винилидена или сополимер одного из этих галоидо-

соединений или обоих с органич. ненасыщ. соединением. Молярное содержание галоидосоединения в сополимере $\geqslant$50%. Г. М.

59249 П. Закалочное масло. Коя м а (Quenching oil. Koyama Royosei). Япон. пат. 6256, 7.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12662 (англ.)]

Предложен способ получения закалочного масла для металлов после термич. обработки. Высыхающее или полувысыхающее масло полимеризуют путем нагревания при 250—300° при пропускании воздуха. Полимеры обесцвечивают, удаляют к-ты и смешивают с минер. маслом и 0,05—0,1% высших спиртов, содержащих >16 атомов С. А. Ч.

59250 П. Эмульгируемое масло из сульфированного минерального масла. Симидзу, Накадзима (Emulsifiable oil from sulfonated mineral oil. Shimizu Masaharu, Nakajima Toshiyuki) [Nippon Petroleum Oil. Co.]. Япон. пат. 1486, 20.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 1319 (англ.)]

Минеральное масло (1000 *л*) с уд. в. 0,949 и т. всп. 189° в пять приемов обрабатывают 500 *кг* дымящей H_2SO_4. После удаления осадка добавляется NaOH до pH 6—10, после чего продукт смешивают с 1% триэтаноламина и 2% фенилметилового спирта. А. Ч.

См. также: 57555, 57557, 57723, 57847—57849, 58459, 58500, 58538, 58581, 58590, 59063, 59111, 59251, 59253, 59254, 59259—59261, 59263, 59267, 59268, 59270—59272, 59274, 59320, 59340, 59493, 59494, 59592, 59659, 59698, 59752, 59787, 60406, 60552, 60560, 60561, 60582

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

59251. Изомеризация. Перри (Isomerization. Perry Stephen F.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1892—1893 (англ.)

Обзор литературы за 1952—1954 гг. по каталитич. изомеризации *н*-бутана, C_5—C_8-парафинов, циклопарафинов, олефинов, моно- и полиалкилбензолов. Библ. 31 назв. И. Ш.

59252. Реакции Фриделя — Крафтса. Нелсон (Friedel — Crafts reactions. Nelson K. LeRoi), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1926—1943 (англ.)

Обзор литературы по р-циям ацилирования, алкилирования, псевдоалкилирования и хлорметилирования ароматич., псевдоароматич. соединений и олефинов в присутствии катализаторов типа Фриделя—Крафтса, а также по перегруппировке Фриса и конденсации Байера. Библ. 347 назв. И. Ш.

59253. Алкилирование. Шрив, Хайт (Alkylation. Shreve R. Norris, Hite Sam C.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1826—1839 (англ.)

Обзор методов алкилирования по атомам С-, О-, N-, S-, Si- или металлов и дезалкилирования. Библ. 271 назв. И. Ш.

59254. Окисление. Марек (Oxidation. Marek L. F.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1896—1902 (англ.)

Обзор производственных методов окисления органич. соединений (насыщ. углеводородов, природного газа, олефинов, ароматич. соединений; газификация угля; р-ции горения) Библ. 120 назв. И. Ш.

59255. Этерификация. Питерсон, Уэй (Esterification. Peterson Marvin L., Way John W.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1849—1856 (англ.).

Обзор литературы за 1953—1955 гг. по промышленным методам получения сложных эфиров. Библ. 185 назв. И. Ш.

59256. Галоидирование. Мак-Би, Робертс (Halogenation. McBee Earl T., Roberts Carleton W.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1876—1882 (англ.)

Обзор методов фторирования, хлорирования, бромирования и иодирования алифатич. и ароматич. углеводородов, олефинов, их полимеров, а также органич. в-в, содержащих О, N или S. Библ. 148 назв. И. Ш.

59257. Нитрование. Крейтер (Nitration. Crater Willard de C.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1894—1895 (англ.)

Обзор литературы последних лет по методам нитрования органич. соединений (глицерина, сахарозы, целлюлозы, толуола, ксилолов, гуанидина, ацетилена, парафинов, циклогексана, алифатич. спиртов, эфиров, кетонов, к-т, мочевины и др.) с целью получения нитросоединений и нитратов. Библ. 26 назв. И. Ш.

59258. Аминирование путем восстановления. Уэрнер (Amination by reduction. Werner Jesse), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Part 2, 1840—1841 (англ.)

Обзор литературы 1953—1954 г. по методам получения аминосоединений восстановлением в-в, функциональные группы которых содержат N. Библ. 17 назв. И. Ш.

59259. Каталитическая дегидрогенизация изопентановой фракции. Мамедалиев Ю. Г., Далин М. А., Мамедов Т. И., АзССР элмлэр акад МЭ'рузэлэр. Докл. АН АзССР, 1955, 11, № 1, 13—19 (рез. азерб.)

Проведены лабор. опыты получения изопентена каталитич. дегидрированием *изо*-C_5H_{12} фракции с т. кип. 27—29°, выделенной из газового бензина фракционированной перегонкой ($n^{20}D$ 1,3545; d_4^{20}0,6159; мол. в. 70,2; MR_D 25,30). Содержание *изо*-C_5H_{12} (определено методом комбинированного рассеяния света) до 90%. Применялся катализатор (К) марки К-3, объем 45 *мл* (насыпной вес 29 *г*). Изучено влияние объемной скорости и т-ры реакционной зоны на глубину дегидрогенизации *изо*-C_5H_{12} фракции и на выход катализата. Приведена таблица условий и результатов дегидрирования. При объемной скорости 1,2 повышение т-ры р-ции приводит к повышению выхода *изо*-пентена, увеличение же объемной скорости при 510° снижает выход. После каждого опыта К регенерируют пропусканием воздуха 6 час. при 560—580°. Основной компонент газообразных продуктов H_2. В катализате обнаружены диолефиновые углеводороды. При разгонке из 125 *г* конденсата выделены фракции: а) до 27°, 42 *г*, $n^{20}D$ 1,3515; б) 27—29°, 16 *г*, $n^{20}D$ 1,3570; в) 29—40°, 53 *г*, $n^{20}D$1,3595; остаток 11 *г*, $n^{20}D$ 1,3810. Основная масса фракции «в» отгоняется при 32—33°. Все фракции исследованы физ.-хим. методами. Пентены идентифицированы через их дибромиды. Фракцию «а» бромируют в среде CCl_4 1 час при т-ре —12°, разбавление 1 : 1. При разгонке продуктов бромирования получены фракции: г) 19—32°, 7 *г*; д) 32—105°, 29 *г*; е) 105—163°, 0,5 *г*; ж) 163—165°, 7 *г*; остаток 2,5 *г*. Основная масса фракции «д» имеет т. кип. 76—79°. Исследована фракция «ж»: $n^{20}D$ 1,5064; d_4^{20}1,6929; мол. в. 236,2; MR_D 40,37. Установлено, что бромид является 3,4-дибром-2-метилбутаном, т. е. соответствующий пентен в фракции «а» является 3-метил-1-бутеном. Фракцию «в» бромируют в среде CCl_4 1 час при —15°. Реакционную смесь фракционируют на колонке Видмара, отбирают фракции: з) 19—32°, 13 *г*; и) 32—104°, 361 *г*; к) 104—173°, 2 *г*; л) 173—175°, 6 *г*; остаток 2 *г*. Исследована фракция «л»: $n^{20}D$ 1,5092; d_4^{20}1,6891; мол. в 235,4; MR_D 40,63. Бромид оказался 1,2-дибром-2-метилбутаном, таким образом, фракция «в» катализата в основном состоит из 2-метил-1-бутена. Контактированием технич. *изо*-C_5H_{12} с К марки К-3 получают катализат, содержащий

23—24% пентенов, состоящих в основном из 2-метил-1-бутена и 2-метил-3-бутена. И. Г.

59260. Хлоруглеводороды и их устойчивость. Хаузер (Chlorkohlenwasserstoffe und ihre Stabilität. Hauser O.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1955, **9**, № 6, 149—152 (нем.)

Проведено сопоставление английских и американских методов испытаний хлоруглеводородов (напр., три- и перхлорэтилена, CCl_4 и дихлорэтана). Рассмотрено влияние различных факторов (действие света, O_2, влажности, металлов), влияющих на их устойчивость. Проведены испытания трихлорэтилена на устойчивость по американскому методу в различных условиях и в присутствии NH_3, $N(C_2H_5)_3$, бутилфенола и дифениламина в качестве стабилизаторов, а также без них. Лучшие результаты дало применение 0,02% дифениламина. В. У.

59261. Ацетиленовые соединения. I. Реакции дегидрогалоидирования с помощью амида натрия в жидком аммиаке и получение некоторых моноацетиленовых соединений и их производных. Хан (Acetylenic compounds. I. The dehydrohalogenation reactions by sodamide in liquid ammonia and preparation of some mono-acetylenic substances and their derivatives. Khan N. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1953, **30**, № 9, 355—358 (англ.)

Амид натрия (I) успешно применен для дегидрогалоидирования α, β-дибромсоединений, однако I не эффективен при дегидрогалоидировании других полибромпроизводных. Выход при пользовании I выше, чем при употреблении спирт. KOH. Способ удобен для получения моноацетиленовых к-т, особенно имеющих длинные цепи и тройную связь в центре молекулы. Р-цию осуществляют дегидробромированием дибромидов, получаемых из соответствующих олефиновых соединений. Дегидробромированием дибромидов олеиновой к-ты с помощью I в жидком NH_3 получена стеароловая к-та (II) с выходом 55—58%. Выход повышается до 76%, если дибромиды получают из олеиновой к-ты (III), очищ. от полиненасыщ. в-в путем частичного гидрирования III на скелетном Ni-катализаторе при давл. 1 *ата* с последующей перекристаллизацией III из 5%-ного р-ра в ацетоне при —30°. Т-ра плавления полученной II 45,3° (из ацетона при —20°), что соответствует 99,4—99,6%-ной II. Синтез II проведен и в крупнолабораторном масштабе из дибромидов, полученных из 900 *г* 95—97%-ной III и I, растворенного в 6—7 *л* жидкого NH_3. Процесс шел 12—14 час. при периодич. пополнении NH_3. После подкисления выделена почти белая II, выход 51% (теор.). Дегидробромированием метилдибромстеариновой к-ты спирт. KOH II была получена с выходом 29 и 34%. Разработана схема получения II и 9,10-дикетостеариновой к-ты из неочищ. к-т оливкового масла с выходом 31,6 и 22% соответственно. При дегидробромировании тетрабромстеариновой к-ты (1 моль) р-ром I (0,8 моля) в 2 *л* жидкого NH_3 были получены лишь полутвердые полимеры, не растворимые в петр. эфире. 28 *г* 6-октадеценовой (петроселлиновой) к-ты (т. пл. 30—30,2°, эквивалент нейтр-ции 281,7, иодное число 88,73) бромируют в сухом эфире и дегидробромируют I в жидком NH_3. После двух кристаллизаций из петр. эфира получена 6-октадециновая к-та, выход 81,5%, т. пл. 48,5—48,7°, иодное число 89,5. Применен модифицированный метод получения фенилацетилена и 10-ундециновой к-ты дегидробромированием дибромстирола и дибромундекановой к-ты посредством I с выходом соответственно 45—52% и 40—42%. Б. М.

59262. Дибутилфосфит. Карьер (Dibutylphosphiet. Carrière G.), Chem. en pharmac. techn., 1955, **10**, № 12, 194 (голл.)

Приведены свойства дибутилфосфита (I). Промышленный образец I содержал Р 16,1%, монобутилфосфита 0—1%; d_4^{30} 0,971, $n^{30}D$ 1,4177, дипольный момент 3,17. I употребляется как р-ритель, добавка к смазочным маслам, стабилизатор полиамидов и других полимеров, пластификатор, полупродукт для получения галоидфосфитов, фосфатов, фосфонатов и тиофосфатов. О. М

59263. Кинетика каталитического крекинга кумола. Корриган, Гарвер, Рейс, Керк (Kinetics of catalytic cracking of cumene. Corrigan T. E., Garver J. C., Rase H. F., Kirk R. S.), Chem. Engng Progr., 1953, **49**, № 11, 603—610 (англ.)

Исследована кинетика каталитич. крекинга кумола в стационарном слое при 455°, 510° и 565° на алюмосиликатном катализаторе (К) произ-ва фирмы Socony — Vacuum Corp. Характеристика К: насыпной вес 0,68 *г/см*³; плотность, определенная в пикнометре со ртутью, 1,14 *г/см*³; с водой 2,3 *г/см*³; пористость 85%. Вычислены кинетич. константы и константы адсорбции кумола и бензола. Показано, что р-ция крекинга протекает через стадию образования иона карбония. На основании изучения влияния величины зерна К на скорость крекинга сделан вывод, что каталитически активен лишь тонкий слой на поверхности частицы К. Приведена схема установки для крекинга. Ю. Г.

59264. Изучение процесса экстрагирования анилина из анилиновых вод бензолом и нитробензолом непрерывным способом. Карачова, Флору (Cercetarea procesului de extracţie a analinei din apele de anilină cu ajutorul benzenului şi a nitrobenzenului prin metoda continuă. Karaciova G., Floru L.), Rev. chim., 1955, **6**, № 8, 419—424 (рум.; рез. русс.)

Непрерывная экстракция анилина (I) из анилиновых вод (АВ) бензолом (II) или нитробензолом (III) изучалась на колонне диам. 44 *мм*, высотой 358 *мм*, наполненной обрезками стеклянной трубки (диам. 6 *мм*, высота 8 *мм*), работающей по принципу противотока. Построена кривая распределения I при достижении равновесия в зависимости от отношения р-ритель : АВ (при отношении 0,8 в АВ остается 0,32% I при экстракции II и 0,2% I при экстракции III). Непрерывная экстракция противотоком при движении АВ через р-ритель, наполняющий колонку, дает плохие результаты вследствие образования на поверхности соприкосновения фаз пленок с большим поверхностным натяжением, затрудняющих диффузию I, и неполного использования объема в результате неравномерного распределения АВ. Перемешивание жидкостей воздухом или CO_2 при работе с II или с III повышает степень экстракции I. Для экстракции II при скорости движения АВ 2 *мл/мин* достигнута остаточная конц-ия I без перемешивания 1,18%, при перемешивании 0,58%. Оптимальный результат, полученный при экстракции II, 0,56% (скорость АВ 1,5 *мл/мин*); для экстракции III — 0,25% (скорость АВ 4 *мл/мин*). Построены диаграммы вязкости и плотности для смесей I—III в зависимости от их состава. По эксперим. данным рассчитан коэфф. массопередачи и показана его зависимость от скорости АВ. Показано, что зависимость критерия Nu′= = f(Re,Pr′) соблюдается в условиях проведенных опытов. Г. М.

59265. Исследование температурного поля реторты для синтеза дивинила. Дьяконов Г. К., Зенитов А. М., Малышев В. П., Московская Л. А., Остров О. К., Усманов А. Г., Тр. Казан. хим.-технол. ин-та, 1954, вып. 18, 213—221

Исследован температурный режим одной из реторт типовой 24-ретортной печи Грум-Гржимайло. Измерения т-ры в зоне катализа показали небольшой перепад т-ры по высоте и ширине реторты (Р), не превышающий

5—10°, и значительный перепад т-ры по ширине Р ($\Delta\theta$), достигающий в некоторых случаях 40—60°. $\Delta\theta$ несимметричен по отношению к осевой плоскости и уменьшается по мере перемещения снизу вверх. $\Delta\theta$ увеличивается с увеличением толщины слоя катализатора по параболическому закону. Выведено ур-ние, позволяющее построить кривые перепадов т-р по толщине Р и рассчитать их максим. значения по результатам измерения т-ры в трех точках (θ_A, θ_B, θ_C) $\Delta\theta = 0{,}0365\,(\Delta\theta_{AB} + \Delta\theta_{CB})[x \pm 1{,}85\,(\Delta\theta_{AB} - \Delta\theta_{CB}/\Delta\theta_{AB} + \Delta\theta_{CB})]^2$, где $\Delta\theta_{AB}$ — разность т-р на участке АВ; $\Delta\theta_{CB}$ — разность т-р на участке СВ; x — некоторая величина от начала координат. При неравномерном обогреве максим. перепады т-р по толщине Р значительно больше, чем при равномерном. Контактная масса, находящаяся в средней части Р, принимает меньшее участие в процессе каталитич. разложения спирта на дивинил ввиду низких т-р и малых объемных скоростей контактируемой массы. А. Е.

59266. Медные скелетные катализаторы в процессе дегидрирования циклогексанола до циклогексанона. Команова, Трещанович (Kontakty miedziowe typu raneya w procesie odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu. Kohmanowa Ł., Treszczanowicz E.), Przem. chem., 1955, **11**, № 1, 42—45 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследовалась пригодность для дегидрирования циклогексанола (**I**) двух катализаторов (К), полученных из сплава Cu-Al при помощи травления р-ром NaOH: в таблетках (ТК) и поверхностно-травленного (ПТК) в виде зерна. Эти К сильно отличались от применяемых до сих пор К из Zn — Fe-сплавов как по селективности, так и по активности в процессе дегидрирования **I**. Оптимальная т-ра р-ции для медных К 260—280°, т. е. на 140° ниже, чем для цинково-железных К. При 260° и больших нагрузках (около 4 *л/час* на 1 *л* К) в присутствии ТК степень превращения составляет 97%, а в присутствии ПТК 90%. Продукт р-ции являлся очень чистым, его иодное число равнялось 0. Обсуждается влияние способа приготовления и выщелачивания сплава Cu—Al на активность и селективность действия К. Показано дегидратирующее влияние на **I** Al_2O_3, содержащейся в К, недостаточно отмытых от OH-ионов, вследствие чего образуется циклогексен. Проводился анализ отношения lg k_0/E для ТК и ПТК, а также цинково-железных К. Замечено, что наиболее активный ПТК имел ясный, невытравленный излом. Отсюда следует, что р-ция дегидрирования, проходящая с большой скоростью на этом К, протекала на внешней поверхности зерна, а не внутри него. Энергия активации р-ции дегидрирования в присутствии ТК составляет 14 600 *кал/моль*, в присутствии ПТК—7700 *кал/моль*. S. Sommer

---

59267 П. Способ дегидрирования углеводородов (Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen) [Standard Oil Development Co.]. Пат. **ФРГ** 896800, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 211 (нем.)]

Моноолефины, содержащие $\geqslant$4 атомов С и ароматич. соединения, имеющие $\geqslant$2 атомов С в боковой цепи, дегидрируют при 538—871° в присутствии водяного пара и катализатора, состоящего из MgO с добавкой Fe_2O_3 и K_2O, который можно активировать окислами Cu, Ag, Zn или Cd. C_4H_8 превращают в C_4H_6 и $C_6H_5C_2H_5$—в $C_6H_5C_2H_3$ пропусканием над катализатором, содержащим (в вес. %) MgO 50—95, Fe_2O_3 3—49, K_2O 0,5—10, CuO 0,5—20. Ю. Г.

59268 П. Процесс полимеризации. Суитсер, Мак-Ларен (Polymerization process. Sweetser Sumner B., MacLaren Donald D.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2697733, 21.12.54

Процесс полимеризации олефинов без регенерации катализатора (К) состоит в том, что тонкодисперсный К (фосфорная к-та на носителе) суспендируют в реакционной зоне в жидком углеводороде. Носитель состоит из не содержащего С материала и активированного угля (5—50 вес. %). Уголь предотвращает спекание К. Олефины реагируют над суспензией К при т-ре и давлении, необходимых для полимеризации. Продукты р-ции освобождают от твердого К и выводят из реактора. Приведена схема реактора. Ю. Г.

59269 П. Способ получения низкомолекулярных ациклических полимеров ацетилена. Вольфрам, Фукс (Verfahren zur Herstellung niedrigmolekularer acyclischer Acetylenpolymerer. Wolfram Arthur, Fuchs Otto) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Пат. **ФРГ** 902379, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8902—8903 (нем.)]

Способ состоит в том, что при полимеризации ацетилена (**I**) при повышенной т-ре в газовой фазе в присутствии катализатора (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni или их сплавы) с применением инертных разбавителей или без них **I**, не содержащий O_2 или соединений, отдающих O_2, пропускают при т-ре $<$300° над тонкораспределенным катализатором, целесообразно суспендированным в жидкости. Сплав из 79,5% Cu и 20,5% Mg обрабатывают 10%-ной CH_3COOH (**II**). После отгонки **II** без доступа воздуха массу обрабатывают вновь 10%-ной **II** (8 час., 90°) и после новой замены **II** снова нагревают 5 час. Остающуюся Cu после промывки водой сушат в токе H_2 при 90—110° и суспендируют в парафиновом масле, после чего при 144—159° пропускают смесь из **I** (очищенного с помощью CrO_3, щел. р-ра пирогаллола, щел. р-ра пирокатехинжелезнокислого К с последующей сушкой $CaCl_2$) и чистого CO_2. Получают винилацетилен с выходом 88%. М. А.

59270 П. Способ каталитического гидрирования окиси углерода (Process for the catalytic hydrogenation of carbon monoxide) [Ruhrchemie A.-G. & Lurgi G. für Wärmetechnik]. Англ. пат. 692234, 3.06.53 [Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 19, 10201—10202 (англ.)]

Способ отличается тем, что: 1) катализатор предварительно высушивают при 150—350°, чем предотвращается усадка его в процессе р-ции; 2) высота катализатора 400—1000 *см*, вместо обычных 50 *см*; 3) скорость прохождения газов через реактор 200 *см/сек*, вместо обычных 20—40 *см/сек*; 4) охлаждающая вода заменена этиленгликолем или анилином, которые испаряются при т-ре р-ции 200—300° под давлением вплоть до 20 *ат*, благодаря чему отпадает необходимость применения чрезмерных давлений и связанная с этим необходимость утолщения стенок охлаждающей системы; 5) отходящие газы можно рециркулировать в пропорции 1 : 1 — — 4 : 1 по отношению к свежему газу. Я. К.

59271 П. Способ производства галоидированных алифатических углеводородов (Procédé de fabrication de dérivés halogénés d'hydrocarbures aliphatiques) [Sté d'Electro-Chemie, d'Electro-Metallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine]. **Франц.** пат. 1073631, 28.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 2, 262 (франц.)]

Для получения *y* молей CCl_4 и *ky* молей C_2Cl_4 проводят р-цию при 600—800° в отсутствие катализатора между $(6k + 5)/2 \cdot y$ молями Cl_2 и $\geqslant (3k + 2)y$ молями C_2Cl_4, в результате чего получают смесь, состоящую из CCl_4 и непрореагировавших Cl_2 и C_2Cl_4, в которой кол-во C_2Cl_4 не меньше кол-ва Cl_2. Смесь нагревают при 200—220° в присутствии катализатора, напр. активированного угля, в результате чего избыточные C_2Cl_4 и Cl_2 реагируют с образованием C_2Cl_6, который может содержать следы Cl_2. Продукт р-ции нагревают при 220—350° с $(2k + 1)/2$ *y* молями C_2H_2 в присутствии катализатора, напр. активированного угля, пропи-

танного Cu_2Cl_2, в результате чего получают смесь CCl_4, C_2Cl_4 и HCl, которые разделяют, напр., фракционированной конденсацией. При этом $\geqslant (3\ k + 2)y$ молей C_2Cl_4 возвращают на 1-ую стадию процесса для р-ции со свежим Cl_2. Я. К.

59272 П. Получение тетрафторэтилена. Фарлоу, Мьюттертис (Preparation of fluorine-containing compounds by reacting carbon with carbonyl fluoride. Farlow Mark W., Muetterties Earl L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2709189, 24.05.55

Тетрафторэтилен получают нагреванием углерода с в-вом ф-лы $F_2C = X$, где X — O или S, при т-ре $\geqslant 1500°$. Тетрафторэтилен выделяют из реакционной смеси. Приведена технологич. схема. М. Р.

59273 П. Способ получения тетрафторэтилена. Фарлоу (Process for producing tetrafluoroethylene from perfluorocarbon having at least three carbon atoms. Process of preparing tetrafluoroethylene. Farlow Mark W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2709182, 2709192, 24.05.55

Тетрафторэтилен (I) получают контактированием CF_4 с углеродом при т-ре $\geqslant 1700°$ и быстрым охлаждением реакционной смеси до т-ры $< 500°$ (пат. 2709192) или пиролизом при т-ре $\geqslant 1500°$ фторуглерода, имеющего $\geqslant 3$ атомов C и т. пл. $\leqslant 25°$, и быстрым охлаждением продуктов пиролиза до т-ры $< 400°$ (пат. 2709182). В обоих случаях I выделяют из реакционной смеси. Приведены схемы. М. Р.

59274 П. Получение соединений фтора и углерода. Фарлоу, Мьюттертис (Preparation of compounds of fluorine and carbon. Process for preparing carbon fluorides from carbon and a fluoride of a metal from group II—B. Process for preparing carbon fluorides from carbon and a metal fluoride. Process for preparing fluorocarbons by reacting carbon and a metal fluoride. Preparation of tetrafluoroethylene by reacting carbon with a binary silicon fluoride. Farlow Mark Wendell, Muetterties Earl Leonard) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2709186, 2709187, 2709188, 2709190, 2709191, 24.05.55

Патентуется процесс синтеза фтористоуглеродных соединений, состоящий в том, что углеродистый материал реагирует при т-ре $\geqslant 900°$ с дифторидом элемента группы V—A или группы IV—A периодической системы, имеющего порядковый номер от 16 до 52 включительно, являющимся источником фтора для р-ции. Последняя может проводиться также при т-ре $\geqslant 500°$ с фторидом металла группы II—B, или при т-ре $\geqslant 800°$ с фторидом металла с порядковым номером от 26 до 29 включительно, либо при 1000° с WF_6. Получение тетрафторэтилена может быть осуществлено путем р-ции углерода при т-ре дуги между угольными электродами с гексафтордисиланом и закалки реакционных газов при т-ре $\leqslant 400°$. М. Р.

59275 П. Отделение фтористого водорода от монохлордифторметана (Separation of hydrogen fluoride from monochlorodifluoromethane) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 718682, 17.11.54

Смесь HF и CHF_2Cl разделяют добавлением к ней $CHCl_3$ в кол-ве 0,25—2,5 моля на 1 моль CHF_2Cl; при т-ре $< 0°$ образуются два слоя, которые разделяют. Операцию лучше проводить при т-ре от —50 до —30° при обычном или повышенном давлении. И. Ш.

59276 П. Способ получения ненасыщенных галоидпроизводных углеводородов. Реппе, Шлихтинг (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen. Reppe Walter, Schlichting Otto) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 882089, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4726 (нем.)

Продукты конденсации (ПК) дигалоидциклооктатетраена с хинонами или эфирами ацетилендикарбоновых к-т (в случае надобности после предварительного окисления) нагревают до т-ры выше их т-ры плавления. Нагреванием ПК нафтохинона с дихлорциклооктатетраеном при 230—250° получают $C_8H_{12}O_2Cl_2$; а затем $C_4H_4Cl_2$, т. пл. 44°, т. кип. 132°/760 *мм*; из ПК дибромциклооктатетраена с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты получают $C_4H_4Br_2$, т. кип. 175°/765 *мм*. Продукты являются промежуточными веществами. Л. Е.

59277 П. Очистка спирта. Баевский (Purification of alcohol. Baevsky Melvin) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2696463, 7.12.54

Способ очистки водн. C_2H_5OH (I), содержащего небольшие кол-ва альдегидов и (или) кетонов, состоит в непрерывном пропускании паров через ректификационную колонну, инжектировании в пары (перед введением в колонну) водн. NaOH и введении в указанную смесь непосредственно перед впуском ее в ректификационную колонну водн. р-ра $NaHSO_3$ и (или) Na_2SO_3 в кол-ве $\geqslant 1$ моля Na_2SO_3 на 1 моль альдегида (кетона), присутствующего в I, причем скорость инжектирования NaOH регулируют таким образом, чтобы входящие в колонну пары имели pH 9—13,5. Очищ. I непрерывно выделяют из паров ректификацией. Л. Г.

59278 П. Производство первичных спиртов. Гассон, Миллидж, Робсон, Уайлд (Manufacture of primary alcohols. Gasson E. J., Millidge A. F., Robson J. K. M., Wild A. M.). [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 686247, 21.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8249 (англ.)]

1,2-Эпокиси изомеризуют над активированной Al_2O_3 (I) в соответствующие альдегиды и затем гидрируют в присутствии Cu-кизельгура (II) в соответствующие спирты при условиях, не вызывающих восстановления присутствующих кетонов и олефинов. Смесь 100 вес. ч. 58%-ной $\overline{OCH_2}C(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$ (III), полученной жидкофазным окислением диизобутилена и освобожденной отдувкой от непрореагировавшего диизобутилена, с H_2 (5 молей H_2 на 1 моль III) пропускают над I при 230—250° со скоростью 360 объемов в 1 час на 1 объем I в реакторе из мягкой стали. Получают 96 ч. продукта, содержащего 61 ч. альдегида и не содержащего эпокисей. Продукт вместе с H_2 (8 молей H_2 на 1 моль продукта) пропускают над II при 200—230° со скоростью 180 объемов на 1 объем II в 1 час. Получают 96 ч. продукта, содержащего 61 ч. $(H_3C)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2OH$, т. кип. 168—169°/740 *мм* или 70—78°/15 *мм*, 7 ч. $(H_3C)_3CCH_2COCH_3$, т. кип. 168—169°/740 *мм*, 3 ч. $(H_3C)_3CCH_2CH(OH)CH_3$, т. кип. 136—138°/740 *мм* и небольшое кол-во смеси $(H_3C)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2OH$ с невосстановленным альдегидом. Смесь возвращают на стадию гидрирования. Е. Р.

59279 П. Способ получения спиртов из кислородсодержащих веществ, полученных каталитическим присоединением окиси углерода и водорода к ненасыщенным соединениям. Ландграф, Рёлен (Verfahren zur Gewinnung alkoholartiger Verbindungen aus sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, die durch katalytische Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen entstehen. Landgraf Alfred, Roelen Otto). Пат. ФРГ 931405, 8.08.55

Спирты получают обработкой кислородсодержащих производных УВ (УВ — углеводород), полученных каталитич. присоединением CO и H_2 к ненасыщ. УВ по герм. пат. 849548, р-цией при нагревании, непосредственно или после прибавления катализатора (К) гидрирова-

ния, с H_2-содержащими газами с высоким парц. давлением H_2. Эту обработку H_2-содержащими газами прекращают, как только будет присоединено кол-во H_2, достаточное для образования спиртовых групп; в качестве H_2-содержащего газа можно использовать также водяной газ, применяемый при первоначальной каталитич. обработке исходных ненасыщ. УВ. В 10 *кг* синтетич. легкого бензина (т. кип. 47—145°, 29 об. %, олефинов, d_{20} 0,667) суспендируют 200 *г* К (Co — Th — Mg на кизельгуре), содержащего ~25% Co. Суспензию при сильном размешивании 3 часа обрабатывают водяным газом при 100—120°/120 *ати*; расходуется 1200—1300 *л* смеси CO с H_2 (объем приведен к нормальным условиям, соотношение CO : H_2 = = 1 : 1). Остаток этих газов заменяют H_2 и гидрируют 3 часа при 180°, расходуется 1360 *л* H_2 (приведено к нормальным условиям), после чего отфильтровывают К и получают продукт, характеризующийся показателями: 68% кипит в пределах 45—145°, 90% до 230°, d_{20} 0,716, уменьшение объема при обработке P_2O_5 + + H_2SO_4 составляет 26%. При этой обработке присутствующие олефины превращаются в спирты с увеличением молекулы на 1 атом С. Приведен аналогичный пример обработки синтетич. УВ (т. кип. 243—245°, 42 об. % олефинов, d_{20} 0,770). В. У.

59280 П. Выделение кислородсодержащих соединений из водных растворов. Майкл (Separation of oxygenated compounds from agueous solutions. Michael Vesta F.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2710829, 14.06.55

Смеси растворимых в воде кислородсодержащих органич. соединений — спиртов, альдегидов, кетонов и органич. к-т, из которых первые три группы в-в образуют близко кипящие бинарные азеотропы, фракционируют на фракцию (Ф), содержащую в основном к-ты и в меньшей степени — остальные компоненты, и на другую Ф, состоящую из спиртов, альдегидов и кетонов и практически не содержащую к-т. Усовершенствование способа состоит в том, что спирты, альдегиды и кетоны из первой Ф селективно экстрагируют низкокипящим углеводородом. Приведена технологич. схема. Б. М.

59281 П. Синтез октилового спирта. Оуэн, Мерцуэйллер (Synthesis of octyl alcohol. Owen John J., Mertzweiller Joseph K.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2699454, 11.01.55

Из C_7H_{14}, CO и H_2 в присутствии Co-катализатора получают альдегиды, которые восстанавливают H_2 в соответствующие октиловые спирты и дистиллируют. Процесс улучшен тем, что нежелательные примеси из неочищ. спиртов до дистилляции по крайней мере один раз экстрагируют водн. 5—12%-ным р-ром бисульфита щел. металла. Спиртовый слой дистиллируют, получая очищ. стабильный продукт. Приведена технологич. схема. Ю. Г.

59282 П. Способ получения пентаэритрита. Крафт (Sätt att framställa pentaerytrit. Kraft H.) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Швед. пат. 149281, 22.03.55

Способ получения пентаэритрита (I) конденсацией CH_3CHO с CH_2O в присутствии $Ca(OH)_2$ с последующим упариванием полученного р-ра, охлаждением р-ра до т-ры ~20° и отделением от маточного р-ра выпадающего при этом I, отличается тем, что в получаемом р-ре устанавливают pH 7—8 (предпочтительно 7,2) добавлением HCOOH, после чего р-р упаривают так, чтобы образующийся Ca-формиат и после охлаждения концентрата до т-ры ~20° оставался в р-ре; после отделения I остающийся маточный р-р упаривают дальше до тех пор, пока основное кол-во Ca-формиата не выкристаллизуется, после чего его отфильтровывают от горячего р-ра, а остающийся в р-ре I извлекают из фильтрата повторными охлаждениями и последующими фильтрациями. М. Н.

59283 П. Способ переработки растворов пентаэритрита (Process for working up pentaerythritol solutions) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 705625, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii 229 (англ.)]

Водно-щелочную реакционную массу, полученную при конденсации CH_2O с CH_3CHO, перерабатывают для частичного выделения пентаэритрита (I), затем сильнокислый маточный р-р нейтрализуют (известью), возможно, по непрерывному способу, и нагревают до т-ры ≥150° (220—260°) при 15—50 (20—30) *ат*, желательно в присутствии окислов 2-валентных тяжелых металлов с уд. весом ≥ 6,5 (окислы Cu, Hg, Cd или Zn) в кол-ве 50—150% на присутствующий формиат. Дальнейшей обработкой легко выделяют I и дипентаэритрит (II) в твердом виде с почти колич. выходом. Напр., маточный р-р с уд. в. 1,2, содержащий (в %) 4 HCOOH, 2 H_2SO_4, 15 смеси I и II и 1 негорючих в-в, нейтрализуют $Ca(OH)_2$ при 70°, нагревают 2 часа при 250° и 150 *ати* охлаждают, фильтруют и получают с хорошим выходом технич. эритрит, т. пл. 190—220°. Л. Е.

59284 П. Получение простых виниловых эфиров. Миллер, Уикс (Preparation of vinyl ethers. Miller S. A., Weeks G. A.), [British Thomson — Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 717051, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 1762 (англ.)]

Эфиры получают с хорошим выходом р-цией спиртов ф-лы ROH (R — алкил) с C_2H_2 в присутствии алкоголятов ф-лы ROMe (Me — щел. металл) при 130—230° или 150—200°, в зависимости от т-ры кипения получаемого винилового эфира (выше или ниже 200°). Смесь 480 ч. цетилового спирта и 14 ч. KOH нагревают 5 час. с C_2H_2 при 200°, затем в реакционное пространство в течение 21 часа при 180° вводят 1189 ч. смеси, содержащей 64,8% цетилового спирта, 33,3% изоамилового спирта и 1,9% KOH, одновременно пропуская C_2H_2. Получают 463 ч. дистиллята, содержащего 92% изоамилвинилового эфира и 890 ч. жидких продуктов, из которых ректификацией при 5 *мм* получают цетилвиниловый эфир (96%, 621 ч.). Последний (331 ч.) может быть также выделен из кубового остатка. Л. Г.

59285 П. Способ получения полиоксиалкильных эфиров высокомолекулярных оксисоединений. Хаусман, Шпет (Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkyläthern höhermolekularer Oxyverbindungen. Haußmann Hans, Spaeth August) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 880587, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 9, 2084 (нем.)]

Полиоксиалкильные эфиры высокомолекулярных оксисоединений получают из смеси высокомолекулярных ненасыщ. углеводородов и значительного кол-ва парафинов. Олефиновую составную часть известным образом превращают в оксисоединения, эти последние алкилируют окисью алкилена, после чего парафины отделяют перегонкой (полностью или в основном). Полученные в-ва, а также продукты их дальнейшего сульфирования могут применяться как пластификаторы, смачивающие, моющие и диспергирующие средства. Л. Е.

59286 П. Способ производства α-галоид-ω-тригалоидпропиловых эфиров. Копенхейвер, Сарджент (Process of producing α-halo-ω-trihalopropyl ethers. Copenhaver John W., Sargent Donald E.) [General Aniline-& Film Corp.]. Пат. США 2666083, 12.01.54

Указанные эфиры получают нагреванием смеси алкил-, арил- или алкарилвиниловых эфиров с тетрагалоидметаном, свободной от других полимеризующихся соединений, в присутствии свободных радикалов, обра-

зующихся из перекисей или при действии УФ-лучей на реакционную смесь. Е. К.

59287 П. Способ получения эпоксисей. Миллидж, Уэбстер (Verfahren zur Herstellung von Epoxyden. Millidge Alfred Frank, Webster William) [Distillers Co. Ltd]. Пат. ФРГ 896941, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8668 (нем.)]

Способ получения эпоксисей окислением олефинов, содержащих ⩾3 атомов С, в жидкой фазе посредством O_2, отличается тем, что по крайней мере часть реакционной смеси, образующейся в процессе окисления, по удалении из реакционной зоны пропускают через экстракционную зону (с т-рой ⩽50°), в которой выделяют образовавшиеся в результате окисления к-ты (HCOOH должна быть удалена полностью), после чего освобожденную от к-т смесь возвращают в зону окисления; давление в системе поддерживают на уровне, достаточном для сохранения реакционной смеси в жидком состоянии. Смесь бутиленов, содержащая ~7% бутилена-1, в результате обработки O_2 при 130—140° в присутствии V-нафтената, дает 2,3-эпоксись бутилена, наряду с небольшими кол-вами CH_3COOCH_3, CH_3CHO, $CH_3CH{=}CHCHO$, $CH_3COC_2H_5$, HCOOH, CH_3COOH и C_2H_5COOH. Я. К.

59288 П. Способ концентрирования растворов формальдегида. Ли, Лекки (Formaldehyde concentration process. Lee Donald D., Lecky Herbert S.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2676143, 20.04.54

Водный р-р CH_2O (конц-ия ~60%) дистиллируют в пленочном аппарате при 150 *мм* рт. ст. Кубовый остаток разбавляют CH_3OH и перегоняют при 300 *мм* рт. ст. (флегмовое число 1 : 1), причем в кубе получают товарный конц. CH_2O. Погон первой дистилляции, по добавлении к нему разб. CH_2O, перегоняют под давл. 3,5 *ат*, полученную кубовую жидкость сбрасывают, а погон, присоединив его к погону второй дистилляции, разгоняют под давл. 1 *ата* (флегмовое число 1 : 1), выделяя CH_3OH (погон) и 60%-ный водн. CH_2O, возвращаемые в цикл. Приведена схема процесса. Н. П.

59289 П. Производство хлораля. Бридж (Manufacture of chloral. Bridge Walter) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Канад. пат. 495950, 8.09.53

Хлораль (I) получают непрерывным способом из хлоральалкоголята (II) взаимодействием с конц. H_2SO_4 **(III)** при т-ре выше т-ры кипения **I** (110—160°), удаляя пары **I**. Питание колонны **II** и конц. **III** ведут в таком соотношении (напр., 2 объемн. ч. **II** на 1 объемн. ч. конц. **III**) и с такой скоростью, чтобы конц-ия **III** в колонне была 60—80%, поддерживая постоянный уровень **III** непрерывным удалением отработанной **III**. М. М.

59290 П. Способ получения концентрированного метакролеина. Хаулетт, Арчер (Verfahren zur Gewinnung von konzentriertem Methacrolein. Howlett John, Archer Henry Robertson) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. ФРГ 924629, 7.03.55

Для предотвращения полимеризации метакролеина **(I)** при концентрировании его водн. р-ров предлагается разб. водн. р-ры **I** подвергать перегонке при pH 5—8 и давл. 200—400 *мм* рт. ст. на установке, в которой все части, приходящие в соприкосновение с конденсированным **I** (паропроводы, конденсационный аппарат, трубопровод для возврата флегмы), изготовлены из материала, не выделяющего Fe^{2+} или Fe^{3+} в жидкий конденсат,— нержавеющей стали (НС), монель-металла, алюминия, фарфора или синтетич. смол. Перегонка может быть осуществлена в присутствии гидрохинона (II) в кол-ве ⩽ 5% от теоретич. потребного для связывания всего O_2, содержащегося в поступающем на установку р-ре. Предпочтительно вводить **II** в конденсат в конденсационном аппарате, но часть **II** можно вводить в перегонный куб, напр. вместе с рециркулируемой флегмой. Водн. р-р, содержащий 0,3 вес. % **I**, вводят со скоростью 67,5 *л/час* в перегонный куб, снабженный экстракционным отделением диам. 15 *см* и длиной 4,2 *м* из стали Сименса-Мартина (выделяет Fe-ионы) с насадкой из фарфоровых колец диам. 1,8 *см* и смонтированной над этим отделением ректификационной колонной (РК) диам. 7,5 *см* и длиною 1,6 *м*, сделанной из НС, и насадкой из фарфоровых колец диам. 0,9 *см*; из НС изготовлены трубопровод для выходящих из РК паров и конденсационная система. В последнюю в процессе ректификации вводят 6 *мл/час* 4%-ного водн. р-ра **II** (что соответствует вышеуказанным 5%). Система находится под давл. 400 *мм* рт. ст., т-ра 82° в перегонном кубе и 47° в головной части РК. Полученный продукт представляет собой 2 слоя с отношением кол-ва верхнего к кол-ву нижнего 25 : 1. Верхний слой содержит 97,2 вес. %, а нижний слой 7,6 вес. % **I**. Через 28 дней работы установки не обнаружено даже следов полимеров ни в РК, ни в конденсационном аппарате. Те же результаты получают при работе под давл. 250 *мм* рт. ст.; в этом случае т-ра в перегонном кубе и головной части РК равна 73° и 36° соответственно. Я. К.

59291 П. Способ получения светлоокрашенных кислородсодержащих соединений, в частности альдегидов. Бюхнер, Кюнель, Хагеман (Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere Aldehyden. Büchner Karl, Kühnel Paul, Hagemann August) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 888098, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3798 (нем.)]

Альдегиды получают взаимодействием водяного газа (ВГ) с ненасыщ. углеводородами (УВ) в присутствии карбонильных соединений Со как катализатора (К). Р-ция протекает лучше, если К готовят в присутствии Fe, напр., обрабатывая К (для гидрирования CO), содержащий Со, нанесенный на содержащий Fe кизельгур, ВГ при высоких т-рах и давлениях или внося в зону оксо-синтеза наряду р-ром соли Со элементарное Fe, напр., в виде жести или проволоки. В платированном Ag автоклаве емк. 700 *мл* суспензию 20 *г* Co—Th—Mg на содержащем 7% Fe кизельгуре в 200 *мл* C_{10}-углеводорода обрабатывают 2 часа ВГ при 150° и 150 *ат*, фильтруют и фильтрат, содержащий 12 *г* Со в виде карбонильного соединения, после добавления 200 *мл* воды еще раз обрабатывают ВГ при 150° и 150 *ат*, сильно перемешивая. Из водн. слоя отбирают 150 *г* в виде К и помещают в автоклав из Cr — Ni-стали, заполненный 1000 *мл* парафин-олефиновой смеси с 8 атомами С, затем обрабатывают смесь ВГ при 150° и 150 *ат* при перемешивании в течение 100 мин. Получают почти бесцветную жидкость с иодным числом (ИЧ) 12 (исходное ИЧ 91) и карбонильным числом (КЧ) 139 (исходное КЧ 2), что соответствует переработке олефинов на 87% с почти исключительным образованием C_9-альдегида. В платированном Ag автоклаве емк. 700 *мл* обрабатывают ВГ при 150° и 120 *ат* водн. р-ром сульфатов Со и Mg (8 *г* Со и 16 *г* MgO в 1 *л*), доведенным щавелевой к-той до pH 3,5, и 200 *мл* парафин-олефиновой смеси с 10 атомами С (содержание олефина 52%, ИЧ 94). Через 3 часа поглощение ВГ не наступало. При внесении в автоклав цилиндра из листового Fe при 140° происходило быстрое поглощение газа, прекращавшееся через 2 часа. Продукт р-ции имел ИЧ 2 и КЧ 136. С. С.

59292 П. Карбонилирование олефинов. Фаше, Мерцуэйллер (Carbonylation of olefins. Fasce Egi V., Mertzweiller Joseph K.)

[Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2705729, 5.04.55

Улучшение способа карбонилирования загрязненных олефинов (I), а также сокращение индукционного периода р-ции их достигается пропусканием материала, содержащего I, в зону оксосинтеза с введением в указанную зону CO, H_2 и Co-содержащего катализатора оксосинтеза и ~0,05—0,15% NH_3 по отношению к I. В указанной зоне поддерживают содержание NH_3 меньше стехиометрич. по отношению к I, а также повышенные т-ру и давление, способствующие образованию альдегида, содержащего, по крайней мере, на 1 атом C больше, чем в исходных I. Приведена технологич. схема. В. У.

59293 П. Окисление олефинов (Oxidation of olefines) [The Distillers Co. Ltd]. Австрал. пат. 151551, 4.06.53

Ненасыщенные альдегиды получают пропусканием олефинов общей ф-лы $RC(CH_3)=CH_2$, где R—H или насыщ. алкил, в смеси с O_2 (в присутствии инертных газов или без них) через реакционную зону, в которой находится элементарный Se, нанесенный на контактный материал, содержащий соединения Cu (иные, чем окислы или алюминат), устойчивые в условиях реакции. Н. П.

59294 П. Каталитическое окисление олефинов в присутствии закиси меди. Детлинг, Гинн (Catalytic oxidation of olefins in the presence of cuprous oxide. Detling Kenneth D., Guinn Vincent P.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 507022, 2.11.54

Непрерывный процесс получения ненасыщ. альдегидов и кетонов окислением в газовой фазе олефинов, содержащих ⩾3 атомов C, кислородом в присутствии твердого катализатора, содержащего Cu_2O при рециркуляции смеси непрореагировавшего олефина, O_2 и CO, улучшен тем, что перед рециркуляцией смеси CO селективно окисляют, обеспечивая конц-ию CO в газе <0,5 об. % . Приведена схема процесса. Ю. Г.

59295 П. Синтез оксосоединений (Oxo synthesis. [Ruhrchemie A.-G]. Австрал. пат. 161051, 24.02.55

Непрерывный метод получения оксосоединений состоит в пропускании ненасыщ. органич. соединения, водн. р-ра соли металла VIII группы периодической системы, являющейся эффективным катализатором этой р-ции, CO и H_2 при давл. >50 *кг/см²* и повышенной т-ре через реакционную зону, длина которой намного превышает ее поперечное сечение. Скорость потока смеси указанных в-в должна быть такова, чтобы в реакторе не происходило разделения смеси на компоненты. Смесь непрерывно разделяется в сепараторе на газы, водн. и масляный слой. И. Ш.

59296 П. Способ получения соединений, содержащих изопреновую группу (Procédé de production de composés contenant un groupe isoprène) [Distillation Products, Inc.]. Франц. пат. 1021804, 24.02.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 2, 237 (франц.)]

Для присоединения не менее одной изопреновой группы к альдегиду или кетону, содержащему ⩾3 атомов C, проводят 4 последовательные р-ции: конденсируют с эфиром галоидуксусной к-ты в присутствии Zn или Mg, продукт дегидратируют, восстанавливают гидридом, содержащим Al, а затем окисляют ацетоном в присутствии алкоголята Al или Mg. И. Г.

59297 П. Получение кислородсодержащих соединений (Obtaining oxygen-containing compounds) [Ruhrchemie A.-G. and Lurgi G. für Warmetechnik m. b. H.]. Австрал. пат. 163543, 7.07.55

Способ выделения кислородсодержащих соединений из их смесей с углеводородами нейтр-цией и омылением к-т и сложных эфиров при 140—200° и давлении, достаточном для предотвращения испарения смеси, р-ром NaOH, избыток которого составляет ⩽20% от теор. кол-ва. Окислы тяжелых металлов, увлеченные в процессе р-ции с катализатора и аппаратуры, отфильтровывают при давлении от нормального, до применяемого при омылении. При т-ре омыления отделяют верхний масляный слой, содержащий олефины и ненасыщ. спирты, от водн. щел. слоя. Из последнего выделяют жирные кислоты. Ю. Г.

59298 П. Получение ненасыщенных кислот. Питерс (Preparation of unsaturated acids. Peters Leslie M.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 500562, 9.03.54

Соли α,β-олефиновых к-т получают обработкой соответствующих α,β-ненасыщ. нитрилов водн. р-ром неорганич. основания при 65—200°, напр., щел. соли акриловых к-т получают обработкой соответствующих акрилонитрилов при указанной т-ре конц. водн. едкой щелочью. Na-соли этилакриловой и метилакриловой к-ты получают нагреванием соответствующих замещ. акрилонитрилов с водн. NaOH при 80—100°. Я. К.

59299 П. Производство алкилкарбонатов. Даутхитт (Production of alkyl carbonates. Douthitt Merton H.) [National Distillers Products Corp.]. Пат. США 2687425, 24.08.54

Непрерывный способ произ-ва алкилкарбонатов (I) р-цией алкилхлорформиата (II) с соответствующим спиртом (III) состоит в непрерывном введении смеси примерно эквимолекулярных кол-в I и II в реактор, нагретый в пределах от т-ры кипения I до т-ры на ~6° ниже т-ры кипения II, с одновременным удалением жидкости из реактора; отгонке HCl, II и III из указанной жидкости на ректификационной колонне (РК); нагревании остатка приблизительно до т-ры кипения I, соединении остатка с жидкостью, стекающей из РК; выделении HCl, II и III из верхней части РК; отделении HCl от II и III и возврате II и III в реактор. Алкилкарбонат уделяют из куба РК. Приведена технологич. схема. Л. Г.

59300 П. Эфиры акриловой и метакриловой кислоты. Эллери (Esters of acrylic and methacrylic acids. Ellery E.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 690709, 29.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 7052—7053 (англ.)]

Патентуется способ получения эфиров акриловой и метакриловой к-т и 4-метилолдиоксолана (I) или его производных, имеющих 1 или 2 алкильных и (или) арильных заместителя в положении 2. 4-Метилдиоксоланы получают из глицерина и альдегида (или кетона). Напр., глицерин и параформ нагревают 1,5 часа при 100° в присутствии конц. HCl, затем воду удаляют и остаток нагревают еще 12 час. при 100°. Ректификацией выделяют смесь I и 5-оксидиоксана-1,3 (т-ра кипения смеси 79—83°/9 *мм*). При действии акриловой или метакриловой к-ты на указанную смесь образуется эфир соответствующей к-ты с I, а непрореагировавший 5-оксидиоксан-1,3 вымывают водн. р-ром NaCl. Нагреванием 12 час. при 105—110° 350 ч. смеси I и 5-оксидиоксана-1,3, 170 ч. метакриловой к-ты, 2 ч. конц. H_2SO_4, 10 ч. Cu-порошка в 300 ч. C_6H_6 и последующей отмывкой 5-оксидиоксана-1,3 р-ром NaCl получают 164 ч. метакрилата I, т. кип. 66°/0,2 *мм*. Если вместо HCHO берут CH_3CHO, то получают метакрилат 2-метил-4-метилолдиоксолана, т. кип. 80°/1 *мм*. При употреблении ацетона получают метакрилат 2,2-диметил-4-метилодиоксолана, т. кип. 75°/0,8 *мм*, а в случае применения C_6H_5CHO получают метакрилат 2-фенил-4-метилолдиоксолана, т. кип. 128—131°/0,3 *мм*. Синтезирован также акрилат 2,2-диметил-4-метилолдиоксолана-1,3, т. кип. 68°/0,1 *мм*. Л. Г.

59301 П. Способ получения ненасыщенных полимеризующихся сложных эфиров, содержащих окси-группы. Шнелль, Беккер (Verfahren zur

Herstellung hydroxylgruppenhaltiger, ungesättigter, polymerisierbarer Ester. Schnell Hermann, Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 923786, 21.02.55

Способ дает с хорошими выходами вполне определенные OH-содержащие ненасыщ. эфиры, не требующие спец. очистки от продуктов различной степени этерификации, и состоит в обработке многоатомных спиртов, содержащих более двух алкилольных групп при одном атоме C, напр. триметилолэтилметана или триметилолпропилметана, избытком (против этерифицируемых OH-групп) ненасыщ. к-ты или ее низкомолекулярного эфира, напр. акриловой, метакриловой к-т или метилметакрилата (I), в присутствии стабилизатора (гидрохинона, метиленового синего). Полученные эфиры очищают экстракцией или перегонкой. При продолжительном стоянии даже в отсутствие катализатора (и быстро при нагревании) они полимеризуются, образуя весьма твердые полимеры. Они образуют также со многими ненасыщ. соединениями твердые нерастворимые сополимеры, обладающие хорошими механич. свойствами. Благодаря наличию в образуемых полимерах свободных OH-групп, они обладают хорошим сцеплением с фарфором, деревом и металлами. Смесь из 150 ч. триметилолэтилметана, 1500 ч. I, 15 ч. гидрохинона и 20 ч. конц. H_2SO_4 нагревают до кипения (при пропускании N_2) в колбе, снабженной фракционировочной колонкой с насадкой из медных колец, при 64,2° перегоняется азеотроп из CH_3OH (84,5%) и I. Кипячение продолжают до прекращения отгонки азеотропа (4—5 час.), после чего из реакционной смеси отгоняют под вакуумом при 75° (в проточном испарителе) избыточный I, а высококипящий остаток выщелачивают несколько раз 3 н. NaOH до исчезновения окрашивания и промывают водой. Полученный продукт (280 ч.) представляет бесцветную или слегка желтоватую жидкость, при стоянии (быстрее при нагревании) образующую твердый полимер; при т-рах <0° или в присутствии стабилизатора она остается стойкой в течение долгого времени. По хим. анализу, числу омыления (403) и мол. весу (270) она является триметилолэтилметандиметакрилатом ф-лы $CH_3CH_2C(CH_2OOCCH{=}CH_2)_2CH_2OH$. Описано также получение триметилолэтилметандиакрилата и триметилолэтандиметакрилата. Я. К.

59302 П. Способ получения сложных эфиров смеси карбоновых кислот, выделяемых экстрагированием коры пробкового дерева. Дюпон, Гиймона (Verfahren zur Gewinnung von Estern aus Kork extrahierter Carbonsäuregemische. Dupont Georges, Guillemonat André) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Пат. ФРГ 926908, 25.04.55

Экстрагированием коры пробкового дерева (см. пат. ФРГ 911494; РЖХим, 1956, 20978) выделяют смесь к-т, в основном состоящую из жирных к-т (~2—3%), напр. стеариновой и олеиновой, дикарбоновых к-т (~2%), напр. феллогеновой к-ты ф-лы $HOOC(CH_2)_{20}COOH$, и одно- или многоатомных оксикарбоновых к-т, напр., 16% феллоновой к-ты ф-лы $HOOC(CH_2)_{20}CH_2OH$ и флоионовой к-ты ф-лы $HOCH_2(CH_2)(CHOH)_2(CH_2)COOH$. Карбоксильные группы этой смеси к-т этерифицируют нагреванием со спиртом (C_2H_5OH, CH_3OH, гликоль, глицерин или триэтаноламин) в присутствии сильных минер. к-т (напр., H_2SO_4); полученные продукты р-ции очищают обработкой р-рителями, водн. щелочами и т. п. а оставшиеся неэтерифицированными оксигруппы в случае надобности подвергают ацилированию к-тами (напр., CH_3COOH, малеиновой или фталевой к-тами). Напр. этиловый эфир получают нагреванием 100 *г* смеси к-т 3—4 часа с 150 *мл* C_2H_5OH и ~2 *мл* H_2SO_4, уд. в. 1,84, после чего избыток к-ты нейтрализуют содой и отгоняют спирт. Полученные эфиры применяют в качестве смазочных средств, пластификаторов и для получения моющих веществ. В. У.

59303 П. Лактонизация эфиров 2,4-полигалоидалкановых кислот. Ладд, Сарджент (Lactonization of 2,4-polyhalogenoalkanoic esters. Ladd Elbert C., Sargent Herbert) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 504811, 3.08.54

Эфиры 2,4-полигалоидалкановых к-т ф-лы CXRR′CHR″CXYCOOR‴ (X — галоид, Y — галоид, замещ. или незамещ. углеводородный радикал, R, R′, R″ — H, замещ или незамещ. углеводородные радикалы, R‴ — низший алкил) действием воды при 25—150° превращают в лактоны, которые затем выделяют. γ-Алкил-α-оксолактоны получают действием воды на алкильный эфир γ-алкил-α,α,γ-трихлормасляной к-ты. Аналогично из алкильных эфиров γ-алкил-α,γ-дибpopмасляной и γ-алкил-α,γ-дихлор-α-метилмасляной к-т получают соответственно γ-алкил-α-оксибутиролактон и γ-алкил-α-окси-α-метилбутиролактон. И. Ш.

59304 П. Производство замещенных формамидов (Production of substituted formamides) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 718759, 17.11.54

Замещенные формамиды получают р-цией первичных или вторичных аминов (предпочтительно аминов, смешивающихся с водой, напр. метиламина, диметиламина, этиламина и диэтиламина) с CO при повышенных т-ре и давлении в присутствии воды и карбонилобразующих металлов с ат. в. 52—59 или их соединений (Ni или Co в хорошо измельченном состоянии, их окисей или цианидов). Если исходные амины ограниченно растворимы в воде или совсем не растворимы в ней (анилин, пиперидин, алифатич. амины с длинными углеводородными радикалами), то к реакционной смеси следует добавлять органич. жидкости, смешивающиеся с водой: низшие спирты, тетрагидрофуран, ацетон. В р-цию можно вводить газы, содержащие CO: водяной газ или смесь CO и N_2. Процесс может быть непрерывным или периодическим. К продуктам р-ции добавляют удаляющие воду в-ва (Na_2SO_4 или $ZnCl_2$), затем перегоняют. Диметилформамид получают нагреванием водн. диметиламина и CO с $Ni(CN)_2$ под давлением. Циклогексилформамид получают р-цией циклогексиламина с CO при повышенных т-ре и давлении в присутствии воды и Ni-порошка. Обработкой пиперидина CO в присутствии воды, CH_3OH и цианида Ni в аналогичных условиях синтезируют формилпиперидин. Диэтилформамид получают пропусканием водн. диэтиламина в оросительной башне над $Ni(CN)_2$ на силикагеле в атмосфере CO при повышенном давлении. И. Ш.

59305 П. Способ выделения цианистого водорода. Дрейк, Стоу, Браусек (Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff. Drake Lewis R., Stowe Stephen C., Broucek Kenneth F.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 925644, 925645, 28.03.55

Способ касается выделения HCN из газовых смесей посредством органич. р-рителя и состоит в обработке газовой смеси при т-ре ~20° предпочтительно противотоком, жидким фосфитом общей ф-лы $(RO)_2POH \rightleftarrows (RO)_2PHO$ (R — алкил с 1—4 атомами C), в частности диметил-, диэтил- или дибутилфосфитом, или же производным фосфорила общей ф-лы R_3PO (R — алкил, алкокси- или диалкиламидогруппа с 1—4 атомами C), в частности *трис*-(диметиламидо)-фосфиноксидом, триметил- или триэтилфосфатом, диметилэтан- или диэтилэтанфосфонатом, с последующим выделением практически чистого HCN из р-ра нагреванием (в колонне) при обычном давлении или при низких т-рах под пониженным давлением (парц. давление ~2 н. HCN в указанных р-рителях при 25° составляет ~3—29 *мм*

рт. ст, против 64 *мм* в диоксане). При обработке смеси, состоящей из 94% N_2 и 6% HCN, в колонне при т-ре ~20° диэтилфосфитом со скоростью, обеспечивающей практически полное поглощение HCN р-рителем, и последующем нагревании 7%-ного р-ра HCN в перегонной колонне, выход HCN составляет 95% от содержания его в исходной смеси и 97% от содержания в р-рителе. Тот же результат получен с *трис*-(диметиламидо)-фосфиноксидом с последующим нагреванием 10%-ного р-ра HCN в колонне под давл. 50 *мм* рт. ст. Я. К.

59306 П. Способ получения органических изоцианатов. Мастин, Сигер (Förfarande för framställning av organiska isocyanater. Mastin T. G., Seeger N. V.) [Wingfoot Corp.] Швед. пат. 149642, 19.04.55

Органические изоцианаты общей ф-лы RR′ R″CO-CONHR‴, где R, R′ и R″—органич. радикалы, R‴ — органич. радикал, содержащий по крайней мере одну изоцианатную группу, получают р-цией примерно эквимолекулярных кол-в полиизоцианата и третичного спирта. Б. Ф.

59307 П. Получение N,N′-замещенных мочевин. Шолленбергер (Preparation of N,N′-substituted ureas. Schollenberger Charles S.) [The B. F. Goodrich Co.] Пат. США 2722550, 1.11.55

N,N′-Тетразамещенные мочевины или тиомочевины получают кипячением смеси, содержащей воду, дизамещенные при атоме N органич. радикалами галоидангидриды карбаминовых или тиокарбаминовых к-т, которые должны иметь по крайней мере один атом N, соединенный с двумя атомами C, не входящими в карбонильную группу и щел. в-во (гидроокись, карбонат или бикарбонат щел. металла или гидроокись щел.-зем. металла), которое берут в кол-ве не менее эквимолярного, считая на галоидангидрид. Б. Ф.

59308 П. Амилнитрат (Amyl nitrate) [Ethyl Corp.]. Австрал. пат. 161049, 24.02.55

Смесь амиловых спиртов, содержащую 80—100% первичного, ⩽20 вес. % вторичного и ⩽1 вес. % третичного спирта, подвергают действию смеси, содержащей HNO_3 (20—33%), H_2SO_4 (60—68%) и воду (7—14%) при 0—20°, причем указанную смесь берут в таком кол-ве, чтобы образующаяся в результате этерификации смесь содержала ⩽0,35 ч. воды на 1 ч. H_2SO_4. HNO_3 берут в кол-ве на 0—13% больше, чем необходимо для полной этерификации смеси спиртов. Л. Г.

59309 П. Получение азосоединений. Де-Бенневилл (Preparation of azo compounds. De Benneville Peter L.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2713576, 19.07.55

Соединения общей ф-лы $[R(X)\dot{C}(CH_3)N=]_2$ получают р-цией в разб. щел. р-ре низшего алкилгипохлорита с в-вом общей ф-лы $R(X)C(CH_3)NH_2$ при 0—15°, где R—C_{1-2}-алкил, X—CN или COOZ-группа (Z— щел. металл, эквивалент. щел. зем. металла или насыщ. алкил, содержащий ⩽3 атомов C). В. У.

59310 П. Способ получения 2,3-бутадиениламинов. Энгелхардт (Process for preparing 2,3-butadienylamines. Engelhardt Vaughn A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2647147, 28.07.53

Усовершенствование способа получения аминов, замещ. в аминогруппе 2,3-бутадиеновым или 3-бутиновым радикалом, р-цией моновинилацетилена и неароматич. амина (I), у которого единственно активными атомами являются атомы H в аминогруппе, содержащего не более 6 атомов C на каждую группу NH_2 и обладающего при 25° растворимостью в воде ⩾3,5%, состоит в том, что I обрабатывают моновинилацетиленом при 50—200° в водн. среде, причем кол-во I должно быть по крайней мере на 25% больше эквимолекулярного. Я. К.

59311 П. Акрилонитрил (Acrylonitrile) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 164483, 18.08.55

Метод произ-ва акрилонитрила состоит в контакте ацетилена и HCN с кислым водн. р-ром Cu_2Cl_2, содержащим также NaCl, KCl, NH_4Cl или их смесь; конц-ию растворимых цианидов (считая на CN^-) поддерживают в пределах 0,6—1,8% от веса катализирующего р-ра путем добавления HCl-кислоты. И. Ш.

59312 П. Выделение продуктов реакции, образующихся при синтезе акрилонитрила из ацетилена и синильной кислоты (Separation of the reaction products formed in the production of acrylonitrile from acetylene and hydrocyanic acid) [Badische Anilin & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 708968 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 631 (англ.)]

Продукты, образующиеся при синтезе акрилонитрила (I) из C_2H_2 и HCN в водн. р-ре, и непрореагировавшие C_2H_2 и HCN удаляют путем промывания газовой смеси, выделяющейся из реакционного пространства, нейтр. органич. жидкостью с т. кип. ⩾60°, которая растворяет I и побочные продукты, образующиеся при его синтезе, не реагирует с компонентами газовой смеси и не вредит образованию I. Напр., применяют C_4H_9OH, I, октиловый спирт или минер. масло с т. кип. 130—150°. Л. Г.

59313 П. Способ сульфирования органических соединений. Финк (Process for sulfonation of organic compounds. Fincke John K.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 508395, 21.12.54

Раствор углеводорода, имеющего ⩾1 двойной связи, в жидком SO_2 (I), смешивают с р-ром SO_3 в I и смесь пропускают через сопло в зону пониженного или нормального давления (перепад давления должен составлять ⩾2,8 *ат*). При этом I испаряется за счет теплоты р-ции сульфирования и р-ция проходит при т-ре ⩾20°. Приведена схема процесса. Я. Ш.

59314 П. Способ получения алкилсульфонатов, содержащих небольшое количество посторонних солей, из соответствующих сульфохлоридов. Имхаузен (Verfahren zur Herstellung salzarmer Alkylsulfonate aus den entsprechenden Sulfochloriden. Imhausen Karl-Heinz) [Imhausen Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 921939, 7.01.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 8, 5867—5868 (англ.)]

Усовершенствование способа получения алкилсульфонатов (I) омылением соответствующих сульфохлоридов (II) гидроокисями (III) щел. или щел.-зем. металлов в присутствии органич. р-рителей заключается в обработке II суспензиями III в органич. р-рителях, не содержащих оксигрупп и не растворяющих III, в присутствии воды (до 10%) и при нагревании с последующим разбавлением безводн. или содержащими воду р-рителями, имеющими оксигруппу. Хлориды щел. или щел.-зем. металлов выпадают в осадок, а р-рители и неомыляемые в-ва удаляют отгонкой. Безводн. $Ca(OH)_2$ (113 ч.) размешивают в 600 ч. лигроина (IV) (начало кипения 60—70°) и суспензию нагревают до т-ры кипения IV. Затем 500 ч. II (число омыления 330, получен обработкой SO_2 и Cl_2 алифатич. углеводородной фракции со средним числом атомов C 14,2) нагревают до 60° и медленно прибавляют к суспензии. Омыление начинается быстро, что заметно по интенсивному кипению. По окончании омыления смесь разбавляют 520 ч. IV и 280 ч. CH_3OH или C_4H_9OH, $CaCl_2$ отфильтровывают, р-р сульфоната обрабатывают острым паром, остаток сушат распылением. Сухой продукт содержит ~0,5% $CaCl_2$ и ~1,5% неомыляемых в-в. Получаемые I содержат мало посторонних солей и особенно пригодны для произ-ва моющих средств. Е. С.

59315 П. Способ получения светлоокрашенных алкилсульфамидокарбоновых кислот. Кох, Ортнер (Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Alkylsulfamidocarbonsäuren. Koch Hans, Orthner Ludwig) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 928169, 26.05.55

Алифатические насыщ. углеводороды (УВ), полученные очисткой природных УВ нефти, подвергают сульфохлорированию, амидированию и последующему взаимодействию с галоидкарбоновыми к-тами, после чего обработкой небольшим кол-вом ClO_2 или образующих его продуктов (отбелкой) получают светлоокрашенные алкилсульфамидокарбоновые к-ты (I) общей ф-лы $RSO_2NHR'COOH$ (R—насыщ. алкил с длинной, прямой или разветвленной цепью, содержащий 8—18 атомов С, который в качестве заместителей может содержать галоиды, R' — низший алкил). Получаемые I обладают окраской 20—40 ед. (т. е. окраской р-ра, содержащего 20—40 *мг* J_2 в 100 *мл* спирта); при аналогичной обработке без применения отбеливающих в-в интенсивность окраски — 800—1500 ед. 4500 *кг* продукта конденсации $ClCH_2COOH$ с алкилсульфамидом (получен энергичным сульфохлорированием фракции нефти с т. кип. 240—340°, очищ. от ароматич. и ненасыщ. в-в, и последующей обработкой NH_3-газом) смешивают с 3000 *л* воды и нагревают до 80—90°, прибавляют 40 *кг* 50%-ного $NaClO_2$ и доводят 60%-ной H_2SO_4 при сильном размешивании до pH 4,8—5,0; через 30 мин. после посветления жидкости прибавляют H_2SO_4 до кислой р-ции на конго. После разрушения избытка ClO_2 останавливают мешалку и через 1 час отделяют верхний слой, содержащий I в смеси с неизмененными УВ, интенсивность окраски 40 ед. В 1000 *кг* продукта конденсации α-хлорпропионовой к-ты с алкилсульфамидом, полученным сульфохлорированием нефтяной фракции с т. кип. 120—190° (средний мол. в. 150, очищена обработкой олеумом) и взаимодействием сульфохлоридов с жидким NH_3, при pH 4,5—5,0 пропускают 9 *кг* смеси CO_2 и ClO_2 (получена р-цией щавелевой к-ты с $KClO_3$), размешивая при 70—75°, затем размешивают еще 1 час и перерабатывают дальше, как указано выше. Для предотвращения коррозии аппаратуру футеруют, к водн. р-ру прибавляют $NaNO_3$, а мешалку и другие металлич. части изготовляют из нержавеющих сталей. В. У.

59316 П. Способ получения N-ацилсаркозинов. Кремс (Förfarande för framställning av fettsyraamider av sarkosin. Krems I. J.) [Colgate-Palmolive Co.] Швед. пат. 150357, 21.06.55

Весьма чистые N-ацилсаркозины (I) получают с высокими выходами, действуя галоидангидридом высшей жирной к-ты на соль саркозина в присутствии р-рителя, содержащего воду, при pH ⩾ 9 в присутствии оснований щел.- или щел-зем. металлов или других в-в, связывающих галоидоводород, выделяющийся при р-ции. При этом образуется с хорошим выходом соль I. Реакционную смесь подкисляют до pH ⩽ 4,5, при этом выпадает соответствующий I. Б. Ф.

59317 П. Очистка лактамов (Purifying lactams) [Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 165505, 20.10.55

Лактамы очищают окислением в гомог. жидкой фазе р-ра загрязненного лактама в инертном органич. р-рителе при т-ре не выше т-ры кипения р-ра и последующим удалением примесей. И. Ш.

59318 П. Способ получения сложного эфира гликоля (Verfahren zur Herstellung eines Glykolesters) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Швейц. пат. 304719, 1.04.55 [Chimia, 1955, 9, № 8, 194 (нем.)]

Сложный эфир гликоля, содержащий карбамидную группу и получаемый р-цией гликоколлида жирной к-ты кокосового масла с 4 молями окиси этилена или гликоля, применяется в качестве вспомогательного в-ва в произ-ве штапельного волокна. Я. К.

59319 П. Способ получения замещенных алкилтиосерных кислот. Шлак (Verfahren zur Herstellung von substituierten Alkylthioschwefelsäuren. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4484, 20.09.54

Замещенные алкилтиосерные к-ты получают р-цией первичных или вторичных аминосоединений, содержащих ⩾ 1 алкила (преимущественно в концевом положении цепи), не содержащих оксигрупп и замещ. остатком сильной к-ты, с растворимыми тиосульфатами при 20° или при нагревании. В частности, указано проведение р-ции аминоалкилсерных к-т с тиосульфатами, катион которых образует с H_2SO_4 трудно растворимые соли. Насыщ. водн. р-р 1 моля хлоргидрата β,β-дихлордиэтиламина, перекристаллизованного из ацетона, нейтрализуют NaOH, смешивают с 1,1 моля $Na_2S_2O_3$ (I) в 500 *мл* воды, выдерживают 24 часа при 60° и фильтруют; полученный р-р содержит HO_3SS-$(CH_2)_2NH(CH_2)_2SSO_3Na$. Р-р 1 моля хлоргидрата γ-хлорпропиламина в 250 *мл* воды смешивают при 20° с р-ром 1,1 моля I в половинном кол-ве воды, нагревают 15 час. при 60°, фильтруют и охлаждением фильтрата выделяют с хорошим выходом γ-аминопропилтиосерную к-ту. Р-р 1 моля хлоргидрата β-хлорэтиламина в равном кол-ве воды нейтрализуют до pH 7,8, прибавляют 1,1 моля I в половинном кол-ве воды и нагревают 24 часа при 60°; при стоянии выделяется β-аминоэтилтиосерная к-та, т. разл. ~ 193° (из воды). Р-р 1 моля хлоргидрата β-хлоргексиламина перекристаллизованного из толуола, растворяют в 1,2-кратном кол-ве воды, смешивают с р-ром 1,15 моля I в половинном кол-ве воды и нагревают 3 часа при 50°; охлаждением до 0° выделяют аминогексил-β-тиосерную к-ту, выход 61%, т. разл. 217° (из воды). Полученные алкилтиосерные к-ты пригодны в качестве промежуточных продуктов для получения поликонденсатов, а также текстильных вспомогательных веществ. В. У.

59320 П. Способ производства органосилоксанов (Procédé pour la production d'organosiloxanes) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1035873, 1.09.53 [Chimie et industrie, 1953, 70, № 5, 924 (франц.)]

Линейные диорганосилоксаны с низким мол. весом, содержащие концевую группу SiR_3, где R — алкил или арил, нагревают под давлением с органосилоксанами, имеющими повышенный мол. вес. Н. Н.

59321 П. Способ получения монохлорпроизводных диалкилфосфорила. Гамрат, Хаттон (Dialkyl phosphoboryl monochlorides and process for making same. Gamrath H. R., Hatton R. E.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 715336, 15.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1585 (англ.)]

Соединения ф-лы CHR″R‴OPO(OR′)Cl, где R′ — замещ. или незамещ. C_{1-18} алкил, имеющий на конце группу CH_2, R″ и R‴ — замещ. или незамещ. алкилы, содержащие вместе ⩽17 атомов С, получают р-цией замещ. или незамещ. вторичного спирта с дихлорпроизводным моноалкилфосфорила. К $POCl_3$ добавляют по каплям при 10—15° *н*-C_4H_9OH, удаляя под уменьшенным давлением образующийся HCl, получают *н*-$C_4H_9POCl_2$. Последнее с 2-метил-7-этилундеканолом-4 дает при 10—15° монохлопроизводное *н*-бутил-*втор*-тетрадецилфосфорила, d^{25} 0,9886. Приготовлены также монохлорфосфорилы *втор*-бутил-2-этилгексил-, $C_{12}H_{26}O_3ClP$, d_{25}^{25} 1,0458; 2-этилгексилоктил-, $C_{16}H_{34}O_3ClP$, d_{25}^{25} 0,9724; метилоктилизопропил-*н*-гексадецил-, $C_{19}H_{40}O_3ClP$, d_{25}^{25} 0,9713; монохлорпроизводное *втор*-тетрадецил-*н*-гексадецилфосфорила. Б. М.

59322 П. Способ получения алкилалюминия, в частности триалкилалюминия, одновременно с крио-

литом и фтористым алюминием. Циглер (Procédé de préparation des aluminiumhydrocarbures, en particulier trialkylés simultanément á de la cryolithe et du fluorure d'aluminium. Ziegler K.). Франц. пат. 1084423, 19.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 98 (франц.)]

Алкилгалогениды или арилгалогениды алюминия вводят в р-цию с фторидами щел. металлов или с их комплексными соединениями с AlF_3. В. К.

59323 П. Производство фторсодержащих карбоциклических соединений. Стейси, Татлоу (Manufacture of fluorinated carbocyclic compounds and derivatives thereof. Stacey M., Tatlow J. C.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 715947, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i589 (англ.)]

Частично фторированные циклогексаны получают р-цией паров C_6H_6 с активным фторидом металла при т-ре $\leqslant 300°$. Образовавшуюся смесь фторциклогексанов разделяют дистилляцией или окисляют (с предварительной обработкой щелочью и без обработки) до частично фторированных дикарбоновых к-т. C_6H_6 пропускают над CoF_3 при 150° со скоростью 54 *мл/час*. Из образовавшейся смеси (т. кип. 70—120°) выделяют ундекафторциклогексан, т. кип. 62,5—63,5° (при действии NaOH превращается в перфторциклогексен, т. кип. 54—55°, $n^{16}D$ 1,292), и декафторциклогексан, т. кип. 77—78° (переведен в нонафторциклогексен, т. кип. 71—72°, $n^{20}D$ 1,310.) Получены гептафторадипиновая к-та (очень гигроскопична, ее диэтиловый эфир имеет т. кип. 150—160°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,369, диамид имеет т. пл. 205—206°; дианилиновая соль плавится с разложением при 199—201°) и перфторянтарная к-та, т. пл. 115°, ее дианилиновая соль имеет т. пл. 222°. Л. Г.

59324 П. Способ получения гидрированных производных фенил-*n*-бензохинона. Янг (Process for the production of hydrogenated derivatives of phenyl-*p*-benzoquinone. Young De Walt S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704772, 22.03.55

Гидрированные производные фенилгидрохинона (I) получают р цией H_2 с фенил-*n*-бензохиноном, I или фенилхинитом (II) при 95—160° и 7—140 *ат* в присутствии катализатора гидрирования, содержащего Ni или благородный металл. Р-цию ведут в присутствии инертного р-рителя. Фенил-*n*-бензохинон и I переходят в II при 95—105°; при 135—160° II превращается в циклогексилхинит. Б. М.

59325 П. Метод изомеризации полиенальдегида. Коли, Робсон, Хамфлетт (Method of isomerizing a polyene aldehyde. Cawley John D., Robeson Charles D., Humphlett Wilbert J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2676989, 27.04.54

Изомеризацией 2-циклогексен-1-илиденальдегида ф-лы $(CH_3)_2CCH_2CH_2CH=C(CH_3)C=R-CHO$ (R — ненасыщ. алифатич. углеводородный радикал, содержащий $\geqslant 5$ атомов С и имеющий одну группу CH_2 в четном положении от кольца) в органич. р-рителе в присутствии основного катализатора получают α, β-ненасыщ., полностью конъюгированный 1-циклогексен-1-илполиенальдегид, не содержащий групп CH_2 в алифатич. радикале. И. Ш.

59326 П. Гидразон норкамфоры, нортрициклен и способы их получения (Norcamphor hydrazone, nortricyclene and processes for preparing same) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 712278, 21.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i 239 (англ.)]

Гидразон норкамфоры (I) получают нагреванием 40 ч. норкамфоры, 80 об. ч. абс. C_2H_5OH и 40 об. ч. безводн. N_2H_4 3 часа при 120—130° до прекращения отгонки I; выход 77%, т. кип. 99—108°/12 *мм*. I при обработке CaO и желтой HgO в кипящем абс. C_2H_5OH превращается в нортрициклен, т. пл. 52—53°, т. кип. 97—99°/620—625 *мм*. М. К.

59327 П. Этиловый эфир 3-оксо-4-метил-4-формилциклогексилуксусной кислоты или его α-замещенные производные. Абе, Мики (Ethyl 3-oxo-4-methyl-4-formylcyclohexylacetate or its α-substituted derivatives. Abe Yasuo, Miki Teichi) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 1376, 2.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12798 (англ.)]

40 *г* диэтилового эфира (3-оксо-4-формилциклогексил)-метилмалоновой к-ты (I) в 300 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям к C_2H_5ONa, приготовленному нагреванием 3,1 *г* Na в 400 *мл* C_6H_6 с 6,2 *г* абс. спирта. Смесь кипятят 30 мин., образовавшийся C_2H_5OH отгоняют с 300 *мл* C_6H_6, получают Na-производное I, из которого кипячением в течение 60 мин. с 190 *г* CH_3J в 400 *мл* C_6H_6 с последующим удалением C_6H_6 в вакууме, промывкой эфирного экстракта остатка р-ром соды и водой получат 29 *г* диэтилового эфира (3-оксо-4-метил-4-формилциклогексил)-метилмалоновой к-ты, т. кип. 160—180°/0,5 *мм*. Аналогично из 55,1 *г* Na-производного метилового эфира 2-(3-оксо-4-оксиметиленциклогексил)-пропионовой к-ты и 370 *г* CH_3J получают 34 *г* метилового эфира 2-(3-оксо-4-метил-4-формилциклогексил)-пропионовой к-ты, т. кип. 150—160°/3 *мм*, анилид т. пл. 141°. О. М.

59328 П. Производство диаминодициклогексилметанов (Production of diamino-dicyclohexylmethanes) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 718508, 17.11.54

Диаминодициклогексилметаны и их гомологи с алкильными заместителями в ядрах получают каталитич. гидрированием соответствующих диаминодифенилметанов (4,4'- и 2,2'-диаминодифенилметанов, 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметана) в гидрофобном р-рителе (циклогексане, гидрированных нафталинах, алифатич. углеводородах, напр. лигроине) при т-ре >200° и давл. $\geqslant 200$ *ат* в присутствии катализатора (смесь Ni, Co или окиси Co с окисью щел.-зем. металла). Р-р 4,4'-диаминодифенилметана в циклогексане обрабатывают H_2 при 215—220° и 220 *ат* в присутствии смеси окислов Ca и Co; получают 4.4' -диаминодициклогексилметан. Приведены выходы продукта без применения р-рителя и при употреблении в качестве р-рителей тетрагидрофурана, циклогексанола или циклогексиламина. И. Ш.

59329 П. Получение третичных алициклических аминов (Preparation of tertiary alicyclic amines) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 716649, 13.10.54

Третичные амины ф-лы $RN(CH_3)R'$, где R-циклоалкил, R'—алкил или циклоалкил, получают действием HCOOH (I) и HCHO (II) на первичные или вторичные амины ф-лы RNHR'', где R'' —H, алкил или циклоалкил. Кол-во I и II должно быть не менее достаточного для введения одной CH_3-группы во вторичный амин и двух CH_3-групп в первичный амин; лучше употреблять >1 моля I и >1 моля II на каждую вводимую CH_3-группу. N,N-Диметилциклогексиламин получают постепенным прибавлением 1 моля циклогексиламина к $\sim$2,2 моля I при 5°; затем добавляют 2,2 моля II и нагревают смесь до 50°. После выделения CO_2 смесь нагревают до 90—95°. Если не проводить последнего нагревания, то наряду с основным продуктом получают небольшое кол-во N-монометилциклогексиламина. Аналогично проводят р-цию с исходными в-вами ф-лы RNHR'', где R'— циклогексил, метилциклогексил, диметилциклогексил и этилциклогексил, R''—H, CH_3, C_2H_5 или C_3H_7. И. Ш.

59330 П. Продукты реакции хлоридов серы, бициклических терпенов, сульфидов фосфора и алкили-

рованных фенолов или спиртов. Титер (Compositions of matter from sulphur chlorides, bicyclic terpenes, phosphorus sulfides, and alkylated phenols or alcohols. Teeter Ford C.) [Sinclair Refining Co.]. Канад. пат. 511031, 15.03.55

Патентуются продукты взаимодействия ~0,5—5 молей хлорида S с продуктом р-ции ~5—9 молей бициклич. терпена (α-пинена), ~2 молей сульфида P (P_2S_5) и 0,5—3 молей алкилированного фенола или спирта. Продукты, в частности, получают р-цией 0,5—3 молей алкилированного фенола или спирта с продуктом взаимодействия 5—9 молей бициклич. терпена с 2 молями сульфида P, обработкой продукта р-ции 0,5—5 молями хлорида S в инертном р-рителе, нейтр-цией реакционной смеси основанием щел.-зем. металла и отделением неорганич. в-в фильтрованием. Я. К.

59331 П. Производство этилтолуолов и метилстиролов (Manufacture of ethyl toluenes and methyl styrenes) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 718485, 17.11.54

Толуол этилируют в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса и этилированную смесь фракционируют, получая фракцию, обогащенную толуолом, и фракцию, обогащенную смесью *о*-, *м*- и *п*-этилтолуолов и содержащую ≤ 0,5 вес. % *о*-этилтолуола. Эту фракцию подвергают дегидрированию и фракционированием продукта выделяют фракцию, содержащую *м*- и *п*-метилстирол и <0,5 вес. % *о*-метилстирола, индана и индена. Продукт этилирования можно фракционировать под уменьшенным давлением, при повторном фракционировании фракции, содержащей *о*-, *м*- и *п*-этилтолуолы, получают фракцию, содержащую <2 вес. % *о*-этилтолуола. Смесь дегидрируют и продукт фракционируют (преимущественно в серии колонн, работающих под пониженным давлением), выделяя смесь *м*- и *п*-метилстиролов. И. Ш.

59332 П. Способ получения хлорированных бензолов. Шмидт (Verfahren zur Herstellung von chlorierten Benzolen. Schmidt Otto) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Австр. пат. 175886, 25.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 7056 (англ.)]

HCl и хлорированные бензолы, содержащие ≥3 атомов Cl, получают из полихлорциклогексанов, имеющих ≥6 атомов Cl (напр., из α-$C_6H_6Cl_6$) термич. разложением при т-ре <350°. Образующиеся при этом $C_6H_3Cl_3$ и высшие хлорированные бензолы удаляют непрерывной или периодич. фракционной перегонкой. Указанный метод служит для превращения изомеров $C_6H_6Cl_6$, не являющихся инсектицидами, в смеси, пригодные для технич. использования, напр. в смесь изомерных $C_6H_3Cl_3$. И. Ш.

59333 П. Способ получения ароматических полихлоропроизводных. Мерритт (Verfahren zur Herstellung von polychloraromatischen Verbindungen. Merritt Glaser) (Ethyl Corp.). Пат. ФРГ 927328, 5.05.55

Способ состоит в отщеплении HCl от полихлорциклогексана при повышенной-т-ре (предпочтительно, 180–400°) и в присутствии катализатора (К) при одновременном введении в реакционную смесь небольшого кол-ва элементарного галоида, общее кол-во которого в реакционной смеси должно быть ≤4% от веса полихлорциклогексана. В частности, $C_6H_3Cl_3$ получают отщеплением HCl в присутствии небольших кол-в Cl_2 от гексахлорциклогексана (I), в особенности, освобожденного от его γ-изомера. В качестве К пригодны К р-ции Фриделя—Крафтса, $NaNO_2$, NH_3, аминосоединения, тонкоизмельченный C, аниониты, Al_2O_3, SiO_2, фуллерова земля и т. п., но предпочтительны К Фриделя—Крафтса и поверхностноактивные в-ва в кол-ве 10% от веса I. При нагревании 500 ч. I с 0,5 вес. % безводн. $FeCl_3$ до 240° в отсутствие прямого света с одновременным введением Cl_2 в реакционную смесь со скоростью 0,11 ч/мин, после 20-минутного пропускания Cl_2 выход HCl составлял 2,98 ч. или 1,85 ч. за вычетом HCl, выделившегося за счет перехода части $C_6H_3Cl_3$ в $C_6H_2Cl_4$, тогда как в отсутствие Cl_2 выход HCl в тех же условиях за тот же срок составлял 0,095 ч. Аналогичные результаты получены с другими указанными К и с Br_2 и J_2 вместо Cl_2. Я. К.

59334 П. Бромирование ароматических соединений (Bromination of aromatic compounds) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 714206, 25.08.54

Производные бензола, несущие ≤3 заместителей (из которых число NO_2-групп, оксиалкильных групп, остатков галоидангидридов алкилкарбоновых к-т и фенильных радикалов не должно превышать 2, а число атомов Cl или Br должно быть ≤3), бромируют в безводн. условиях смесью Br_2 и Cl_2 в соотношении 0,7—1,3 моля к 1 молю. При этом практически не происходит хлорирования, а Cl_2 превращается в HCl. Могут быть применены катализаторы бромирования в ядро. Получают моно- и дибромированные продукты. Проведено бромирование нитробензола, 2-хлор-4-нитротолуола, хлористого бензоила, анизола, толуола и 4-нитродифенила. И. Ш.

59335 П. Производство *п*-ксилилендихлорида (Production of *p*-xylylene dichloride) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 719184, 24.11.54

п-Ксилилендихлорид получают р-цией CH_2O и HCl, взятых в большом избытке, с C_6H_6 в газовой фазе при обычном давлении и 200—300° (лучше 280—300°) в присутствии дегидратирующего агента, напр. Al_2O_3, стабильного при т-ре р-ции. Газообразный CH_2O получают нагреванием параформальдегида в отдельном приборе. *п*-Ксилилендихлорид очищают кристаллизацией из спирта. И. Ш.

59336 П. Способ получения фенола. Бьюли, Брамунч, Боуэн, Джэксон (Verfahren zur Herstellung von Phenol. Bewley Thomas, Bramwyche Peter Lionel, Bowen Bertram Ernest Victor, Jackson Geoffrey William). [The Distillers Co Ltd]. Пат. ФРГ 925775, 28.03.55

При получении фенола (I) из перекиси изопропилбензола (II) для увеличения выходов I и α-метилстирола (III), образующегося в качестве побочного продукта, а также для отделения непрореагировавшего изопропилбензола (IV), содержащегося в смеси продуктов после разложения, от в-в, кипящих выше I и ацетофенона (V), разложение кубового остатка проводят при нагревании (лучше при 200—400°) в присутствии кислого катализатора, а также в вакууме. Полученную при разложении II смесь можно для извлечения I обрабатывать водой при 50—100°, а остаток (можно без предварительного извлечения I) подвергать фракционированной перегонке. При окислении 450 *кг* IV O_2 при 130° получают смесь, содержащую ~25% II. Эту смесь размешиванием при 30° с 45%-ной водн. H_2SO_4 разлагают на ацетон (VI) и I. Масляный слой промывают для удаления к-ты небольшим кол-вом воды и (или) водн. р-ра $NaHCO_3$ и перегонкой смеси в аппарате для непрерывной перегонки получают 81% VI, 8% IV, 11% низкокипящих в-в и небольшое кол-во воды. Вакуум-перегонкой (при 100 *мм*) жидкости, выходящей из нижней части аппарата, получают 308 *кг* IV, содержащего 0,08% III и 0,29% I. Перегонкой в 2-м вакуум-перегонном кубе жидкого остатка из 1-го перегонного куба при т-ре <160° получают: 1-ю фракцию: 6,5 *кг* IV и 11,5 *кг* III, 2-ю фракцию: 58 *кг* 98—99%-ного I, затем смесь I и V и 16,5 *кг* кубового остатка. Разгонкой этого остатка при 240—400° в кубе (200° в головной части колонны) выделяют 5 *кг* I, 3 *кг* III и равное кол-во фракции, состоящей в основном из IV. Разгонкой 420 *кг* кубового остатка при т-ре в кубе

до 405° (180—200° в головной части колонны) получают 322 *кг* отгона, содержащего 109 *кг* **I**, 103 *кг* **III** и 83 *кг* **IV**. Разгонкой 157 *кг* кубового остатка с 1,6 *кг* конц. H_2SO_4 при 263° получают 108,7 *кг* отгона, содержащего 41,2 *кг* **I**, 23,1 *кг* **III** и 44 *кг* продукта, содержащего в основном **IV**. **IV** окисляют O_2 до получения продукта, содержащего 25% **II**, отгоняют основное кол-во неизменного **IV** и концентрат, содержащий 65% **II**, разлагают в непрерывно действующем аппарате при энергичном размешивании с 40%-ной H_2SO_4, промывают 12%-ным р-ром $NaHCO_3$ и фракционной перегонкой выделяют **I**, **III**, **IV**, **V** и **VI**. Высококипящий кубовый остаток от последней перегонки, составляющий 21% по отношению к кол-ву полученного **I**, разлагают нагреванием до 360° с 0,25% H_2SO_4; из 165 ч. этого остатка получают 116 ч. отгона и 47 ч. неперегоняющейся смолы, отгон содержит 35 ч. **IV**, 35 ч. **III**, 34 ч. **I** и 5 ч. **V**. В. У.

59337 П. Способ стабилизации алкилфенолов (Process for the stabilization of alkyl phenols) [N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 717634, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i766—i767 (англ.)]

Алкилфенолы, в частности, 2,4,6-триалкилфенолы, напр. 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (**I**), являющийся ингибитором окисления, стабилизируют против ухудшения цвета и запаха добавкой $\geqslant$ 0,05 вес. % органич. многоосновной к-ты (кроме $H_2C_2O_4$), напр. лимонной или винной к-ты, их солей с щел. металлами или NH_4, напр. $(NH_4)_2$-цитрат, или солей многоосновных минер. к-т (кроме $NaHSO_3$ и Na_2CO_3), напр. $(NH_4)_2HPO_4$, желательно в присутствии р-рителя. Свежеполученные кристаллы **I**, промытые смесью, содержащей 85 вес. % воды, ~15 вес. % *изо*-C_3H_7OH и 0,1 вес. % лимонной к-ты (кол-во смеси 16,7 % от веса **I**), дают продукт, обладающий через 8 недель таким же цветом, как необработанный **I** после 13 дней хранения. Д. С.

59338 П. Трифенилолы (Triphenylols) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Англ. пат. 707598, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii633 (англ.)]

Трифенилолы [ди-(оксибензил)-фенолы] получают конденсацией $\geqslant$1 моля ди-(оксифенил)-метана с 1 молем оксибензилового спирта или конденсацией $\geqslant$1,8 моля C_6H_5OH с 1 молем CH_2O, причем pH реакционной смеси поддерживают на уровне 3—8 (после разбавления эквивалентным кол-вом воды). После отгонки непрореагировавшего C_6H_5OH и $CH_2(C_6H_4OH)_2$ ректификацией остатка при давл. 1 *мм* получают дистиллат, содержащий $>$ 50% трифенилола. $H_2C(n\text{-}HOC_6H_4)_2$ и *n*-$HOC_6H_4CH_2OH$ в этиленгликоле при 182—195° дают вязкий р-р. Р-ритель отгоняют при 200°/20 *мм*, а из остатка ректификацией и кристаллизацией отделяют непрореагировавший $H_2C(n\text{-}HOC_6H_4)_2$ и получают 2,4-*бис*-(4-оксибензил)-фенол, т. пл. 149—150°, его триацетат имеет т. пл. 91—92°. Получены: 2,6-*бис*-(2-оксибензил)-фенол, т. пл. 160—161°, т. кип. 250°/0,5 *мм*, триацетат, т. пл. 95,6—97,4°, бромпроизводное, т. пл. 216—217°; 2-(2′-оксибензил)-4-(оксибензил)-фенол, т. кип. 234—275°/1 *мм*, 2-(4-оксибензил)-4-(2′-оксибензил)-фенол, т. кип. 240—260°/0,5 *мм*; 2-(2′-оксибензил)-6-(4-оксибензил)-фенол, т. кип. 220—245°/350—500 μ; 2,4-*бис*-(4-оксибензил)-фенол и 2,6-*бис*-(4-оксибензил)-фенол. Л. Г.

59339 П. Метод производства гидроперекисей аралкилов (Process for producting aralkyl hydroperoxides and the resulting aralkyl hydroperoxides) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 719895, 8.12.54

Гидроперекиси аралкилов получают действием O_2 на соединения ф-лы RR′R″CH (R — арил или алкарил, R′ —H или алкил, R″ — алкил) в присутствии катализатора алкилирования, не являющегося конц. H_2SO_4. Катализатор берут в кол-ве 0,1—10% (лучше ~5%) от веса исходного в-ва. Процесс, который повторяют один или несколько раз со свежими порциями катализатора, лучше вести при перемешивании в течение 1—24 час. Продукт р-ции один или несколько раз промывают водой и (или) водн. р-ром щел. в-ва, затем водой. Окончательную промывку можно проводить водн. р-ром соли Hg^{2+} Указанным способом окисляют кумол в присутствии фторсульфоновой к-ты, HF или $AlCl_3$. И. Ш.

59340 П. Усовершенствования в области обработки ароматических соединений с целью повышения их способности к окислению (Perfectionnements aux procédés de traitement de composées aromatiques améliorant leur oxydabilite) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1065667, 28.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 961 (франц.)]

Для повышения способности ароматич. соединений общей ф-лы ArCHR′R″ (Ar — арил или алкарил, R′—H или алкил, а R″ —алкил) окисляться в соответствующие гидроперекиси предлагается обрабатывать эти соединения катализаторами алкилирования. Я. К.

59341 П. Получение хлорфеноксиацетальдегидов. **Дрейк** (Chlorophenoxy-acetaldehydes. Drake L. R.), [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 717456, 27.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i768 (англ.)]

4-Хлорфеноксиацетальдегид (**I**), т. кип. 128°/6 *мм*, d^{23} 1,181, $n^{3\cdot}D$ 1,5738; 2-хлорфеноксиацетальдегид, т. кип. 126—130/7,5 *мм*, $d^{\cdot3}$ 1,144, $n^{35}D$ 1,5492; 2,4-дихлорфеноксиацетальдегид, т. кип. 138—142°/4 *мм* и 2,4,6-трихлорфеноксиацетальдегид, т. пл. 97—100° получают гидролизом диэтилацеталей соответствующих альдегидов при действии $\geqslant$2 молей воды в присутствии $\geqslant$2 молей CH_3COOH или H_2SO_4 при т-ре кипения смеси. Смесь 84 *г* диэтилацеталя **I**, 48,5 *г* 10%-ной водн. H_2SO_4, 48,5 *г* CH_3COOH и 485 *г* воды кипятят 5,5 час; органич. слой отделяют и ректификацией выделяют **I**. Диэтилацеталь **I**, т. кип. 145°/8 *мм*, d^{25} 1,116, получают р-цией *n*-ClC_6H_4ONa с $ClCH_2CH(OC_2H_5)_2$ в спирте при 140—160° и повышенном давлении. Получаемые хлорфеноксиацетальдегиды можно применять как полупродукты или ростовые вещества. Л. Г.

59342 П. Метод производства замещенных карбоновых кислот (Process for the production of substituted carboxylic acids) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 719881, 8.12.54

Замещенные ароматич. карбоновые к-ты или их аммонийные соли получают при повышенных т-рах и давлении р-цией ароматич. соединений, содержащих группу CH_2Cl или $CHCl_2$ и нейтрализованную щелочью или NH_4OH сульфогруппу, с водн. р-ром NH_4-полисульфида или с S и водн. р-ром NH_3. При хлорировании Na-соли *n*-толуолсульфокислоты (**I**, соль) (причем лучше брать 1,3—1,5 *г-атома* Cl на 1 моль исходного в-ва) образуются Na-соли бензилхлоридсульфокислоты, бензальхлоридсульфокислоты и бензтрихлоридсульфокислоты, которые указанной обработкой (последняя сульфокислота — гидролизом, происходящим во время р-ции первых двух сульфокислот) превращаются в аммонийную соль *n*-(Na-сульфонат)-бензойной к-ты. Непрореагировавшая с Cl_2 **I** при обработке NH_4-полисульфидом не изменяется. Исходным в-вом может быть также Na-соль *o*-толуолсульфокислоты. **I** хлорируют при освещении; обработкой продукта хлорирования S и водн. NH_3 при 180° в автоклаве получают аммонийную соль *n*-(натрийсульфонат)-бензойной к-ты. Аналогичной обработкой продукта хлорирования Na-соли *o*-толуолсульфокислоты получают аммонийную соль *o*-(натрийсульфонат)-бензойной к-ты. При подкислении полученных солей сульфокарбоновых к-т можно выделить свободные сульфокарбоновые к-ты. И. Ш.

59343 П. Способ получения функциональных производных ароматических поликарбоновых кислот. Кацшман (Förfarande för framställning av funktionella derivat av aromatiska polykarbonsyror. Katzschmann E.) [Imhausen & Co. G. m. b. H.] Швед. пат. 149280 22.03.55

Способ основан на окислении в жидкой фазе полиалкилированных ароматич. соединений O_2 или газами, содержащими O_2, возможно под давлением и в присутствии катализаторов, напр. соединений тяжелых металлов; процесс характеризуется тем, что окисление проводят в несколько стадий, причем на каждой стадии после окисления соответствующей алкильной группы в карбоксильную группу, полученную алкилированную ароматич. карбоновую к-ту обычным способом переводят в функциональное производное, в то время как следующую алкильную группу полученного производного окисляют O_2 или газами, содержащими O_2. Производные окисляют отдельно или вместе с исходными углеводородами или их смесями. М. Н.

59344 П. Ароматические оксикислоты (Hydroxy aromatic acids.) [«Shell» Refining & Marketing Co. Ltd]. Австрал. пат. 163186, 16.06.55

Соли ароматич. оксикарбоновых к-т и щел. металлов получают р-цией фенолята щел. металла с CO_2 в безводн. условиях. Процесс ведут до тех пор, пока бóльшая часть фенолята не превратится в соль оксикарбоновой к-ты. На образовавшуюся смесь действуют щел. металлом, его гидроокисью или алкоголятом и удаляют выделившуюся воду или спирт, а затем действуют на реакционную смесь CO_2 в безводн. условиях. При этом получают дополнительное кол-во соли ароматич. оксикарбоновой к-ты, из которой выделяют свободную к-ту. И. Ш.

59345 П. Способ получения аминов (Procédé pour la préparation d'amines) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Франц. пат. 1061738, 14.04.54 [Chemie et industrie, 1954, **72**, № 1, 105 (франц.)]

Для получения аминов общей ф-лы *n*-HOC_6H_4-$CH_2CH(CH_3)NHCHR'R''$, где R — аралкил, R′ —H или низший алкил, 1-(4′-оксифенил)-2-аминопропан, его простые алкильные или его сложные эфиры конденсируют с кетоном или альдегидом ф-лы RCOR′. Восстанавливают одновременно или последовательно полученное основание Шиффа и омыляют, в случае надобности, фенольные простые или сложные эфиры. Можно также конденсировать аралкиламины общей ф-лы $R'R''CHNH_2$ с 4-оксибензилметилкетоном, его простыми алкильными или сложными эфирами. Полученное основание Шиффа восстанавливают (одновременно или последовательно) и омыляют продукт до соответствующего фенола. О. С.

59346 П. Способ получения жирноароматических диоксифенилбутаноламинов (Procédé de préparation de dioxyphényl butanolamines grasses aromatiques [Troponwerke Dinklage & Co.]. Франц. пат. 1072313, 10.09.54 [Chemie et industrie, 1955, **73**, № 5, 958 (франц.)]

1-(3′,4′-Диоксифенил)-2-аралкиламинобутанолы получают восстановлением соответствующих кетонов до спиртов; отщеплением обычными методами фенилметильных или сульфокислотных групп от соответствующих фенилметиловых эфиров или сложных эфиров сульфокислот и гидрированием кетонов, соответствующих фенилметиловым эфирам, в присутствии Pd-катализаторов, причем отщепление фенилметильных групп и восстановление кетогруппы производят в одну стадию. Я. К.

59347 П. Новые полиизоцианаты и способ их производства (Nouveaux polyisocyanates et leur procédé de fabrication) [Wingfoot Corp.]. Франц. пат. 1038545, 29.09.53 [Chemie et industrie, 1954, **71**, № 1, 114 (франц.)]

Один или несколько моноариламинов вводят в р-цию с альдегидом или кетоном в молярном соотношении 4 : 2,5— 4 : 3,5, образовавшийся вторичный полиамин подвергают перегруппировке действием минер. к-ты, и полученные таким образом первичные полиамины обрабатывают $COCl_2$ для получения смеси полиизоцианатов с ⩽40 вес. % диизоцианата. Я. К.

59348 П. Способ получения β-хлорэтиларилсульфонов. Грёйне, Биккер (Verfahren zur Herstellung von β-Chloräthyl-arylsulfonen. Greune Heinrich, Bicker Ludwig) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 926965, 28.04.55

Способ состоит в обработке арилсульфохлоридов в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса и в отсутствие влаги сухим этиленом при непрерывном перемешивании; арилсульфохлорид может иметь в ариле как отрицательные, так и положительные заместители. Через смесь 0,5 моля $C_6H_5SO_2Cl$ и 0,55 моля безводн. $AlCl_3$ в снабженном мешалкой и обратным холодильником сосуде пропускают в течение 40 час. при 60—80°, непрерывном перемешивании и отсутствии влаги высушенный конц. H_2SO_4 этилен, после чего реакционную смесь обрабатывают льдом и конц. HCl, добавляют 200 объемн. ч. лед. CH_3COOH, кипятят 2 часа, добавляют немного животного угля и фильтруют в горячем виде. При охлаждении выпадают белые иглы β-хлорэтилфенилсульфона, которые отсасывают, промывают водой и высушивают, т. пл. 55—57°. Приведено получение 1-метилбензол-4-β-хлорэтилсульфона (т. пл. 78—79°), 1-хлорбензол-4-β-хлорэтилсульфона (т. пл. 96—98°), 2,4-дихлор-1-метилбензол-5-β-хлорэтилсульфона (т. пл. 93—95°), 1-нитробензол-2-β-хлорэтилсульфона (т. пл. 95—97°), 1-нитробензол-3-β-хлорэтилсульфона (т. пл. 105—106°) и нафталин-2-β-хлорэтилсульфона (т. пл. 98—99°). Я. К.

59349 П. Дибензилиденангидроеннеагептитол. Демер (Dibenzylidene anhydroenneaheptitol. Demer Otis C.) [Cities Service Oil Co.]. Канад. пат. 497883, 24.11.53

Дибензилиденангидроеннеагептитол получают р-цией ангидроеннеагептитола с C_6H_5CHO или р-цией диизопропилиденангидроеннеагептитола с C_6H_5CHO в конц. HCl (к-те). Продукт очищают кристаллизацией из нитробензола, бензальдегида, бутилового спирта, *о*-дихлорбензола или пиридина Н. П.

59350 П. Способ производства сложных эфиров с основными свойствами. Мишер, Гофман (Basic esters and process of making same. Miescher Karl, Hoffman Karl) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 509016, 11.01.55

Указанные эфиры, напр. бромметилат диэтиламиноэтилового эфира фенилциклогексилгликолевой к-ты, получают из соответствующего N,N-дизамещ. аминоалканолового эфира ароматич. и алициклич. замещ. гликолевой к-ты и галоидалкила. Ю. Г.

59351 П. Способ очистки тирозина. Вассел (Förfarande för rening av tyrosin. Vassel B.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Швед. пат. 150362, 21.06.55

К смеси тирозина (I) и цистина (II) с преобладающим содержанием I добавляют р-р NH_3 до pH 10,70—11,25, смесь перемешивают до практически полного растворения всего II. Твердый I отделяют от р-ра II. Б. Ф.

59352 П. 1-(*м*-оксифенил-2-аралкиламинопропаноны. Бумм (1-(*m*-Hydroxyphenyl)-2-aralkylamino-propanones. Bumm E.) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Англ. пат. 711950, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i 236 (англ.)]

1-(*м*-оксифенил)-2-аралкиламинопропаноны общей

ф-лы *м*-$HOC_6H_4COCH(CH_3)NHRC_6H_5$ (R—CH_2CH_2 или другой C_{2-5}-алкилен с нормальной или разветвленной цепью) получают каталитич. гидрированием в-в общей ф-лы $C_6H_5CH_2OC_6H_4COCH(CH_3)NHRC_6H_5$ в присутствии Pd-катализатора, недостаточно активного для восстановления CO-групп, причем бензилоксигруппа превращается в оксигруппу. Бромгидрат 2-(1'-фенил-3'-бутиламино)-1-(*м*-бензилоксифенил)-пропанона-1 (т. пл. 166—167°) при гидрировании H_2 в CH_3OH в присутствии $Pd/BaSO_4$ превращается в бромгидрат 2-(1'-фенил-3'-бутиламино)-1-(*м*-оксифенил) -пропанона-1, т. пл. 215—216°. Бромгидрат 2-(2'-фенилэтиламино)-1-(*м*-оксифенил)-пропанона-1 (т. пл. 208—210°) получают аналогично из его бензилового эфира. В. У.

59353 П. Способ получения тиомочевинных производных 4-амино-2-оксибензойной кислоты. Титце, Петерсен, Домаг (Verfahren zur Herstellung von Thioharnstoffabkömmlingen der 4-Amino-2-oxybenzoesäure. Tietze Ernst, Petersen Siegfied, Domagk Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 923129, 3.02.55

Для получения N-(3-окси-4-карбоксифенил)-тиомочевины, 3-окси-4-карбоксифенилцианамид, синтезированный из 4-амино-2-оксибензойной к-ты и ClCN или BrCN, обрабатывают H_2S. Указанный способ пригоден для солей 4-амино-2-оксибензойной к-ты с щел. и щел.-зем. металлами, а также ее метилового, этилового, пропилового, бутилового, изобутилового, фенилового, хлорэтилового эфиров, эфиров гликолей и диалкиламиноспиртов. 89 *г* Na-соли 3-окси-4-карбоксифенилцианамида растворяют в 300 *мл* воды, прибавляют 110 *г* р-ра NaHS (100 *г* р-ра эквивалентны 19 *г* H_2S) и при перемешивании пропускают 6 час. CO_2, постепенно повышая т-ру от 10 до 40°. При этом pH р-ра снижается с ~12 до 7—8 и поглощение CO_2 прекращается. Неочищ. продукт осаждают HCOOH и после длительного стояния отсасывают. Р-р Na-соли к-ты в р-ре Na_2CO_3 освобождают от S и подкислением фильтрата HCOOH при 60° выделяют N-(3-окси-4-карбоксифенил)-тиомочевину; выход 90—95 *г*, т. разл. 178—179°. Получаемые производные тиомочевины могут применяться как лекарственные в-ва, инсектофунгициды или полупродукты. М. К.

59354 П. Способ получения низкомолекулярных продуктов конденсации. Вильфанг (Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Kondensationsprodukten. Willfang Georg B.), Пат. ФРГ 927632, 12.05.55

Указанные продукты получают р-цией фенолоподобных в-в и (или) в-в, содержащих оксигруппу, образующуюся путем енолизации, с в-вами, содержащими альдегидную или кетонную группу. Р-цию проводят смешением их в равномолекулярных кол-вах при т-ре <120° в присутствии безводн. к-т и (или) их ангидридов, а также каталитич. активных солеобразных молекулярных соединений, обладающих кислой р-цией, в отсутствие воды и при возможно быстром взаимодействии. К р-ру 94 *г* фенола, к которому можно добавить небольшое кол-во $(CH_3CO)_2O$, в 350 *мл* лед. CH_3COOH, при хорошем перемешивании, прибавляют 20 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 180 *г* *d*-глюкозы и при 25° в течение 2 час. пропускают сильную струю HCl-газа. CH_3COOH удаляют в вакууме, а остаток обрабатывают водой со льдом и нейтрализуют щелочью. Фенол отгоняют паром в вакууме и выделяют 1-оксифенилсорбит, т. пл. 75°, т. разл. 110°. Аналогично из *d*-фруктозы получают 2-оксифенилсорбит. Для конденсации можно использовать также эквивалентное кол-во кислого, достаточно обезвоженного р-ра сахаров, полученного при гидролизе древесины. Полученные продукты, образующиеся за счет образования C—C-связи, применяют в качестве восстанавливающих, дезинфицирующих и моющих в-в, пластификаторов, эмульгаторов, средств для борьбы с вредителями, катализаторов сульфирования и в качестве добавки к фотографич. проявителям. В. У.

59355 П. Способ получения растворимых в воде переносчиков кислорода, содержащих сульфогруппы и поддающихся регенерации. Сомбати (Verfahren zur Herstellung regenerierbarer, wasserlöslicher, sulfonsäuregruppenhaltiger Sauerstoffüberträger. Szombathy Kalman von). Пат. ФРГ 924692, 7.03.55

Растворимые в воде переносчики кислорода (ПК), содержащие сульфогруппы и поддающиеся регенерации, получают сульфированием фенолов, замещенных окси- или аминогруппами, сульфаниловой к-ты, многоатомных фенолов, соответствующих им хинонов, ароматич. окси- или аминомоно- и -поликарбоновых к-т и гидролизованных растительных дубителей (напр., таннина) в моно- или дисульфокислоты или при сульфировании нафтола, преимущественно, в 6-моносульфокислоту. Полученные сульфокислоты обработкой гидроокисью щел. металла или аммония переводят в сульфонаты и через их р-ры (лучше с предварительным добавлением небольшого кол-ва готового ПК) пропускают O_2 или воздух при 20° или при нагревании при нормальном или повышенном давлении до окончания присоединения O_2. Полученный таким образом р-р ПК или непосредственно упаривают (лучше в вакууме), или подвергают очистке и дополнительной обработке. В 35 ч. 94%-ной H_2SO_4 при 80—100° и размешивании вносят в течение 2 час. 25 ч. гидрохинона и размешивают 6 час. (т-ра постепенно поднимается до 95—100°), сульфомассу или непосредственно нейтрализуют NaOH, или высаливают насыщ. р-ром 35 ч. NaCl при т-ре ≤20°, продукт фильтруют и промывают р-ром соли. Продукт растворяют в 30 ч. воды и 9 ч. NaOH и при 20° (при охлаждении) продувают O_2 или воздух. Окисленный продукт применяют в качестве ПК в процессах окисления и дегидрирования или непосредственно в форме р-ра или упаривают и очищают обработкой сухого продукта CH_3OH или C_2H_5OH. 25 ч. диоксибензола, 29 ч. полиоксибензола, 25 ч. бензохинона, 33 ч. нафтола или 36 ч. нафтохинона постепенно растворяют в 35 ч. конц. H_2SO_4 при ~100°, в течение 6 час. прибавляют 15 ч. NaOH обрабатывают O_2 или воздухом, как указано выше, и выделяют ПК. Приведены аналогичные примеры получения ПК из аминофенола, диаминофенола, фенилендиамина, 1-амино-2-нафтола, салициловой или аминосалициловой к-т, *п*-аминофенолсульфокислоты и подобных веществ. В. У.

59356 П. Усовершенствование способа получения продуктов конденсации гидрокарповых кислот (Improvements in or relating to condensation products of hydrocarpic acids) [Smith, Stanistreet & Co., Ltd]. Инд. пат. 48585, 25.11.53

Хлорангидриды к-т, содержащихся в гидрокарповом масле, вводят в р-цию с 4,4-диаминодифенилсульфоном. Б. М.

59357 П. Замещенные тетралоны (Substituted tetralones) [N. V. Organon]. Австрал. пат. 151608, 11.06.53

Способ произ-ва тетралонов-1 или -2, замещ. алкоксилом в положении 5 и 8, состоит в гидрировании 5- или 6-алкоксинафтохинона-1,4, растворенного в C_6H_6, в присутствии скелетного Ni; образующийся алкоксинафтогидрохинон-1,4 при алкилировании дает 1,4,6-триалкоксинафталин. Восстановлением последнего получают соответствующий тетралон. И. Ш.

59358 П. Способ получения 9,10-эндоэтиленпроизводных антрацена. Реппе, Пазедах, Зефельдер (Verfahren zur Herstellung von 9,10-Endoäthylenderivaten von Anthracenen. Reppe Walter, Pasedach Heinrich, See-

felder Matthias) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932126, 25.08.55

Указанные производные антрацена. (I, антрацен) получают р-цией C_2H_4 с I или его не хиноидно построенными производными в присутствии Zn- или Cd-соединений, лучше в присутствии инертного р-рителя или разбавителя, при 150—300°, под давлением. 150 ч. I в 1500 ч. толуола в присутствии 15 ч. Zn-стеарата при 180—200° и 25 *am* обрабатывают 40—60 час. смесью C_2H_4 с N_2 (3 : 1). Р-цию прерывают во избежание образования побочных продуктов, хотя поглощение C_2H_4 при этом заканчивается не полностью. По охлаждении отфильтровывают непрореагировавший I и перегонкой при 165—200°/3 *мм* с последующей обработкой дистиллата горячим спиртом или циклогексаном выделяют 80 ч. 9,10-эндоэтиленантрацена (II), т. пл. 114—115,5°. При применении вместо Zn-стеарата Cd-нафтената из 100 ч. I получают 45 ч. II. Аналогично из 150 ч. 9-метоксиантрацена получают 40 ч. 9-метокси-9,10-эндоэтиленантрацена, т. пл. 174,5°. Получаемые в-ва применяют в качестве промежуточных продуктов для красителей, вспомогательных в-в, текстильных и лекарственных средств. В. У.

59359 П. Способ получения 7,11-дикетоциклопентанополигидрофенантреновых соединений с насыщенными ядрами. Чемерда (Förfarande för framställning av en i kärnan mättad 7,11-diketo-cyklopentanopolyhydrofenantrenförening. Chemerda J. M.) [Merck & Co., Inc.] Швед. пат. 152044, 25.10.55

7-Кето-11-оксициклопентанополигидрофенантреновые соединения с насыщ. ядрами вводят в р-цию с окислителем. Б. Ф.

59360 П. Получение S-арилтиосерных кислот. Лехер, Харди (Preparation of S-aryl-thiosulfuric acids. Lecher Hans Z., Hardy Elizabeth M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2706200, 12.04.55

Соли S-арилтиосерных к-т получают р-цией карбоциклич. ароматич. сульфенамидов, напр. 1-антрахинонсульфенамида, с водн. H_2SO_3. И. Ш.

59361 П. Производство азотсодержащих соединений ряда антрахинона (Production of nitrogenous anthraquinone compounds) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik]. Англ. пат. 718882, 24.11. 54

1,4-Динитро-2-ацетил-, 1,4-динитро-2-альдегидо- или 1,4-динитро-2-карбоксиантрахиноны (эти в-ва могут содержать нитрогруппу в положении 5), а также некоторые нитрозо- или гидроксиламиноантрахиноны получают р-цией антрахинон-1(N)-2-изоксазолов (I) с HNO_2 в присутствии неорганич. к-т и последующей, если необходимо, обработкой окислителем. К I, растворенному или суспендированному в неорганич. к-те, прибавляют нитрит щел. металла или алкилнитрит, нитрозилсерную к-ту, N_2O_3; последующее окисление можно проводить с помощью H_2O_2, H_2CrO_4, перманганата щел. металла, HNO_3 без предварительного выделения промежуточных продуктов. Нитрозирование и окисление могут быть совмещены путем употребления смеси HNO_3 и HNO_2. I или его С-метильное или С-этильное производное обрабатывают HNO_3, содержащей HNO_2 (желтой HNO_3), при этом получают соответствующие 1,4-динитро-, 1,4-нитрозонитро-, 1,4-гидроксиламинонитроантрахиноны, содержащие в положении 2 карбоксил, формил, ацетил или пропионил. При аналогичной обработке 5-нитро-6-метилантрахинон-1(N),2-изоксазол дает 1,4-динитрозо-5-нитро-2-ацетилантрахинон и 1,4,5-тринитроантрахинон-2-карбоновую к-ту. При действии нитрозилсерной к-ты, содержащей HNO_2 и H_2SO_4, на С-метилантрахинон-1(N),2-изоксазол образуется 1,4-динитрозо-2-ацетилантрахинон, из которого дальнейшей обработкой CrO_3 в H_2SO_4 получают 1,4-динитро-2-ацетилантрахинон. И. Ш.

59362 П. Полиацетали (Polyacetal compounds) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 718502, 17.11.54

Бициклический ацеталь формулы $OCH_2CH_2OCHC(CH_3)(CH_2OCH_3)CH_2CH(CH_3)CHOCH_2$-$CH_2O$ получают р-цией 43 ч. 2-метоксиметил-2,4-диметилпентандиола-1,5 с 11 ч. окиси этилена на холоду в присутствии 2 ч. $SnCl_4$ и 80 ч. CCl_4. Реакционную смесь прибавляют к разб. р-ру Na_2CO_3, органич. слой сушат и перегоняют. Получают ацеталь — светлую подвижную жидкость с т. кип. 108—110°/1—2 *мм*. Р-цией 200 ч. 2-метоксиметил-2,4-диметилпентандиола-1,5 и 58 ч. окиси пропилена в присутствии 1 ч. $SnCl_4$ и 160 ч. CCl_4 при 50—60° получают соответствующий гомолог указанного ацеталя с т. кип. 134—136°/10—12 *мм*. И. Ш.

59363 П. Производные кумарина (Coumarine derivatives) [Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.]. Австрал. пат. 163057, 9.06. 55

Соединения ряда кумарина получают р-цией 3-ацил-4-оксикумарина с в-вом ф-лы RX (X — Li, MgCl, MgBr или MgJ; в случае, если ацил в 3-ацил-4-оксикумарине является алифатич. группой, то R — арил или галоидарил, если же ацил — ароматич. группа, то R — алкил). Продукт конденсации отделяют от воды, сушат и гидрируют. И. Ш.

59364 П. Способ получения 2,3,5-триалкокситетрагидрофуранов. Штолль, Юккер, Линденман (Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trialkoxytetrahydrofuranen. Stoll Arthur, Jucker Ernst, Lindenmann Adolf) [Sandoz A-G.] Пат. ФРГ 934171, 13.10.55

2,3,5-Триалкокситетрагидрофураны общей ф-лы $OCH(OR)CH(OR)CH_2CHOR$ (I) (R — алкил с 1—3 атомами С) получают обработкой 2,5-диалкокси-3,4-дигидрофуранов общей ф-лы $OCH(OR')CH{=}CHCHOR'$ (II) (R′ — алкил с 1—3 атомами С или ацетил) р-ром HCl или HBr в соответствующем спирте ф-лы ROH при низкой т-ре. Р-р 65 *г* IIа (R — CH_3) в 250 *мл* CH_3OH насыщают рассчитанным кол-вом HBr с помощью струи N_2 при т-ре от —5 до +2°, через 3 часа р-р выливают в 500 *мл* насыщ. р-ра $CaCl_2$ и экстрагируют 500 *мл* эфира; экстракт промывают насыщ. р-ром соды, сушат над Na_2SO_4 и перегонкой выделяют Ia (R — CH_3), т. кип. 72—77°/10 *мм*; 85/15 *мм*. Р-р 13 *г* IIа (R — CH_3) в 50 *мл* абс. CH_3OH при охлаждении насыщают HBr, через 3 часа нейтрализуют CH_3ONa, приготовленным из 2,3 *г* Na и 20 *мл* абс. CH_3OH, отфильтровывают NaBr, выливают р-р в 150 *мл* насыщ. р-ра $CaCl_2$, экстрагируют 200 *мл* эфира и перегонкой экстракта выделяют Ia. Аналогично из IIб (R′ — C_2H_5) и C_2H_5OH получают Iб (R — C_2H_5), т. кип. 91—98°/15 *мм*; из IIб и *изо*-C_3H_7OH получают I (R — *изо*-C_3H_7), т. кип. 104—105°/14 *мм*; из IIб и *н*-пропилового спирта — I R — *н*-C_3H_7), т. кип. 110—112°/12 *мм*; из II (R — ацетил) и CH_3OH — Ia. Продукты применяют в качестве р-рителей, напр., при гидрировании или проведении р-ции Гриньяра при повышенных т-рах, а также в качестве промежуточных в-в. В. У.

59365 П. Совместное хлорирование и циклизация бензолтиогликолевых кислот. Штёклин, Шобель (Combined chlorination and ring closure of benzenethioglycollic acids. Stoecklin Ernst, Schobel Peter) [Ciba A.-G.]. Пат. США 2702295, 15.02.55

Упрощение способа циклизации бензолтиогликолевых к-т до окситионафтенов заключается в хлорирова-

нии 2,5-диметилбензол-1-тиогликолевой к-ты или 3,5-диметил-6-хлорбензол-1-тиогликолевой к-ты в инертном р-рителе при помощи SO_2Cl_2 до вступления 1 атома Cl в положение 4 бензольного кольца, после чего прибавлением $ClSO_3H$ к р-ру хлорированной тиогликолевой к-ты проводят циклизацию. В. У.

59366 П. Пиридинкарбоновые кислоты (Method of producing pyridine carboxylic acids) [Aktiebolaget Bofors]. Англ. пат. 718007, 3.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, i781 (англ.)]

Алкилпиридины или хинолин окисляют до пиридинкарбоновых разб. HNO_3 (конц-ия $\leqslant 40\%$) в присутствии H_3PO_4 (ингибитор коррозии) при т-ре $>100°$ (160—250°) и давл. 15—45 *ат*. Смесь 50 *г* 3-метилпиридина, 60 *г* 89%-ной H_3PO_4 и 860 *г* 15%-ной HNO_3 нагревают >2 час. при 200° и 35—40 *ат*; получают никотиновую к-ту, выход $>90\%$. Коррозия аппарата из нержавеющей стали очень мала (0,1—0,2 *г/м² час*). Л. Г.

59367 П. Способ получения оксиметиламида изоникотиновой кислоты и его алкильных эфиров. Мартин, Хабихт, Цуттер (Sätt att framställa isonikotinsyraoximetylamid och dess alkyletrar. Martin H., Habicht E., Zutter H.) [Cilag Akt.-Ges.]. Швед. пат. 149282, 22.03.55 (швед.)

Оксиметиламид изоникотиновой к-ты (I) и его алкильные эфиры общей ф-лы $\overline{CH=CHN=CHCH=C}HCONH-CH_2OR$, где R—H или низший алкил, получают р-цией амида изоникотиновой к-ты с CH_2O или в-вом, образующим CH_2O; р-цию проводят в водн. нейтр. или слабощел. среде при повышенной т-ре. Полученный I превращают в эфир р-цией с низшим спиртом в присутствии катализатора этерификации. М. Н.

59368 П. Соединения ряда пиколина (Methyl pyridine compounds) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Австрал. пат. 161588, 17.03.55

Соединения ряда пиколина получают р-цией в-в общей ф-лы $R'NHNH_2$ с в-вами общей ф-лы $R''X$ и $R\,OR'$, где R' (или R'') — остаток 2-метилпиридин-4-карбоновой к-ты, R'' (или R') — остаток алифатич., алициклич., ароматич. или гетероциклич. карбоновой к-ты (один из радикалов R' и R'' обязательно должен быть остатком 2-метилпиридин-4-карбоновой к-ты), а X — галоид. Л. Г.

59369 П. Способ получения дихлорстирилпиридиниевых соединений. Финкельштейн (Sätt att framställa diklorstyrylpyridiniumföreningar. Finkelstein J.) [F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.] Швед. пат. 150360, 21.06.55

α-Пиколин или γ-пиколин в любой последовательности вводят в р-цию с дихлорбензальдегидом в присутствии катализатора и в-ва, приводящего к образованию четвертичных соединений. Б. Ф.

59370 П. Диацилированные гидразины (Diacylated hydrazines) [F. Hoffmann-La Roche und Co., A.-G.]. Австрал. пат. 165218, 29.09.55

Способ произ-ва новых диацилированных гидразинов состоит в р-ции смешанных ангидридов ф-лы $R'HNRCOOCOR''$ (последние получают действием галоидангидридов ф-лы $R''COCl$ на N-ацилированные α-аминокислоты) с гидразидами к-т ф-лы $H_2NNHCO\overline{C=CHCH=NC(R''')C}H$. В этих соединениях R — остаток α-аминокислоты без COOH- и NH_2-групп, R' — ацил, R''— H или CH_3, R''' — алкоксиарил или алкил. И. Ш.

59371 П. Способ производства пиперидилалкилкетонов (Process for the production of piperidyl alkyl ketones) [Geigy J. R. A.-G.]. Англ. пат. 707853, 21.04.54 [J. Appl Chem., 1954, 4, № 10, ii 504 (англ.)]

Пиперидилалкилкетоны получают р-цией в-в ф-лы RMgX (R — алкил, содержащий $\leqslant 5$ атомов C; X — галоид) с функциональными производными или солями 4-тиенил-1-метилпиперидин-4-карбоновой к-ты. Р-р 5,5 *г* Mg и 25 *г* C_2H_5Br в 60 *мл* эфира добавляют к р-ру 27 *г* 4-циан-4-тиенил-1-метилпиперидина (I) в 100 *мл* толуола, при добавлении этого р-ра эфир отгоняют в виде азеотропной смеси. Т-ру поднимают до 108° и после 16 час. нагревания при 108° разлагают реакционную смесь водн. NH_4Cl; органич. слой экстрагируют разб. водн. HCl, кислый водн. р-р подщелачивают и выделившееся масло растворяют в эфире. После перегонки получают 4-пропионил-4-тиенил-1-метилпиперидин, т. кип. 108—110°/0,15 *мм*, его хлоргидрат имеет т. пл. 188—190°. 16 *г* $NaNH_2$ в толуоле прибавляют 30 мин. к смеси 26 *г* тиенилметилцианида, 50 *г* $(CH_3)_2N(CH_2)_2Cl$ и 300 *мл* бензола при 5—10°, смесь кипятят 3 часа и экстрагируют образовавшийся 1,1-*бис*-диметиламино-3-циан-3-тиенилпропан, т. кип. 115—116°/0,006 *мм*. Последний в кол-ве 17 *г* упаривают с 64 *мл* 1 н. HCl при пониженном давлении. Остаток сушат над P_2O_5, затем нагревают 20 мин. при 270—290° для удаления $N(CH_3)_3$. I получают растворением остатка в воде и прибавлением NaOH. I имеет т. кип. 115—118°/0,3 *мм*. Приведено получение 1-валерил-4-тиенил-1-метилпиперидина, т. кип. 128—129°/0,3 *мм*. Е. Р.

59372 П. N-(3,4,6-Триацетил-D-глюкозил)-пиперидин и способ его получения. Ходж (N-(3,4,6-Triacetyl-D-glucosyl) piperidine and method of preparing same. Hodge John E.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2637727, 5.05.53

1 *моль-экв* пентацетилглюкозы смешивают с 2—4 *моль-экв* пиперидина при 0°—30° и смесь выдерживают до образования N-(3,4,6-триацетил-D-глюкозил) пиперидина, затем реакционную массу обрабатывают ацилирующим агентом, галоидалкилом или галоидарилом. Образовавшийся 2-ацилзамещ. или 2-эфирозамещ. N-(3,4,6-триацетил-D-глюкозил)-пиперидин выделяют из реакционной массы и его дезацетилированием получают N-(2-замещ.-D-глюкозил)-пиперидин. Гидролизом последнего получают, соответственно, 2-ацил-D-глюкозу или 2-эфирозамещ-D-глюкозу. Патентуется N-(3,4,6-триацетил-D-глюкозил)-пиперидин. Я. К.

59373 П. Способ получения простых или сложных эфиров 2-меркаптобензимидазолмоно- или диалкилолов. Цельнер (Verfahren zur Herstellung von neuen Estern bzw. neuen Äthern von 2-Mercaptobenzimidazolmono- oder- dialkylolen. Zellner Hugo) [Donau-Pharmazie G. m. b. H.]. Австр. пат. 176562, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 20, 4440 (нем.)]

Указанные в заглавии в-ва получают замещением в оксигруппе оксиалкильного остатка 2-меркаптобензимидазолмоно- или диалкилолов (в особенности, моно- или диметилолов) атома H на алкил или аралкил, или остаток алифатич. карбоновой к-ты, содержащей >2 атомов C, гомологов бензойной к-ты или многоосновной карбоновой к-ты. В частности, в оксиалкильные группы вводят радикалы CH_3, $C_6H_5CH_2$, C_2H_5CO, C_3H_7CO или фталоильную группу. Нагреванием 2-меркаптобензимидазолдиметилола (I) с C_2H_5COOH получают дипропионат I; с Na-солью масляной к-ты и ее ангидридом получают дибутират I. Из I и диметилсульфата получают диметиловый эфир I, т. пл. 142—144°; аналогично из I и $C_6H_5CH_2Cl$ получают дибензиловый эфир I, т. пл. 296°. В. У.

59374 П. Способ получения диалкильных эфиров фосфиновых кислот. Лоренц (Verfahren zur Herstellung von neuen Phosphonsäuredialkylestern. Lorenz Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ, 930212, 11.07.55

Диалкильные эфиры фосфиновых к-т общей ф-лы OCNRN-C(CH_3)C(R″)P(OR′)$_2$ получают обработкой 3-метил-4-галоид-5-пиразолона общей ф-лы OCN(R)N=C(CH_3), CXX′, где R—H; алкил или арил, R′— низший алкил, R″ — OH или галоид; X′— галоид; X′—H или галоид, низкомолек. триалкилфосфитом в инертном р-рителе, в случае необходимости, при охлаждении. К 50 *г* 1-фенил-3-метил-4-бром-5-пиразолона, суспендированного в 250 *мл* C_6H_6, приливают при 30—35°, охлаждая сосуд водой, 35 *г* триэтилфосфита (I) с небольшим кол-вом C_6H_6, через 2 часа стояния при 20° бензольный р-р промывают водой, сушат $CaCl_2$, отгоняют р-ритель и получают 68 *г* диэтилового эфира (ДЭ) 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4-фосфиновой к-ты. Аналогично из I и 1-фенил-3-метил-4-дихлор-5-пиразолона в лигроине при 40—50° получают ДЭ 1-фенил-3-метил-4-хлор-5-пиразолон-4-фосфиновой к-ты, выход~100%; из I и 1-фенил-3-метил-4-дибром-5-пиразолона в лигроине при 40—50° — ДЭ 1-фенил-3-метил-4-бром-5-пиразолон-4-фосфиновой к-ты; из I и 3-метил-4-дихлор-5-пиразолона (т. пл. 113°) в C_6H_6 при 30—35° — ДЭ 3-метил-4-хлор-5-пиразолон-4-фосфиновой к-ты, т. пл. 87° (из петр. эф.); из I и 3-метил-4-дибром-5-пиразолона в C_6H_6 при 40—45° — ДЭ 3-метил-4-бром-5-пиразолон-4-фосфиновой к-ты, т. пл. 91° (из эф.); из I и 1-фенил-3-метил-4-этил-4-хлор-5-пиразолона (т. пл. 49—50°) в ксилоле при 130—140° — ДЭ 1-фенил-3-метил-4-этил-5-пиразолон-4-фосфиновой к-ты. Полученные эфиры обладают инсектицидной активностью и пригодны как промежуточные продукты для лекарственных веществ. В. У.

59375 П. 1-Карбалкоксипиперазины, замещенные в положении 4. Тёрнер, Стюарт (1-Carbalkoxy-4-substituted piperazines. Turner Richard J., Stewart Hugh W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 496084, 15.09.53

1-Карбалкоксипиперазины общей ф-лы R″R‴-NC(=X)ZCOOA, где Z имеет значение, приведенное в ф-ле (I) (R и R′ — H или низший алкил), R″ и R‴ — H или алифатич. радикал, X—O, S или иминогруппа, при условии, что R″ и R‴ не могут быть одновременно атомами H, если X — атом S, A — алкил, получают р-цией в-в общей ф-лы HZCOOA, проводимой в среде р-рителя, с в-вом общей ф-лы R″R‴NC(=X)Y(Y-галоид). В частности, 1-карбалкокси-4-диалкилтиокарбамилпиперазины получают р-цией 1-карбалкоксипиперазина с галоидангидридом диалкилтиокарбаминовой к—ты. Я. К.

59376 П. Способ получения 1-карбобензоксипиперазинов, замещенных в положении 4. Голдман (Perfectionnements aux procédés de préparation des 1-carbobenzoxypiperazines substituées en 4. Goldman Leon) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1066078, 2.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 965 (франц.)]

1-карбобензоксипиперазин ф-лы $C_6H_5CH_2OCONCH_2$-$CH_2NHCH_2CH_2$ или его соли с к-тами вводят в р-цию с в-вом, способным вводить в положение 4 пиперазинового ядра группуC(=X)NRR′, где R—H или алкил, R′—H, алкил, арил, циклоалкил или аралкил. X — O или радикал, содержащий S. Таким в-вом может быть цианат, изоцианат, изотиоцианат, галоидангидрид карбаминовой к-ты или нитромочевина. О. С.

59377 П. Способ получения 5-фенацилпиримидинов. Рот (5-Phenacylpyrimidines and method of preparing same. Roth Barbara) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 495869, 8.09.53

Соединения общей ф-лы H_3CC=NC(N=X)=C(CH_2COR)C-(CH_3)=N, где R — радикал бензольного ряда, группа N=X — гетероциклич. радикал, получают р-цией в-в общей ф-лы H_3CC=NC(Y)=C(CH_2COR)C(CH_3)=N, где Y — галоид, с вторичным гетероциклич. амином в среде безводн. инертного органич. р-рителя. Получены 2, 4-диметил-5-фенацил-6-(1-пиперазил)-пиримидин и 2,4-диметил-5-фенацил-6-(N-морфолил)-пиримидин. К. М.

59378 П. Диазинсульфамиды и методы их получения. Клапп, Роблин (Diazine sulfonamides and methods of preparing the same. Clapp James W., Roblin Richard O.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509206, 18.01.55

Диазинсульфамиды ф-лы $RSO_2NR'R''$, где R—остаток диазина, R′ и R″ — H, алкил, алкарил, арил или гетероциклич. радикал, получают р-цией меркаптодиазина, Cl_2 и NH_3, алкиламина, алкариламина, ариламина или гетероциклич. амина в присутствии водн. р-ра к-ты. Получены 4, 6-диметил-2-пиримидинсульфо-*н*-пропиламид и N-(2-тиазолил)-4,6-диметил-2-пиримидинсульфамид. И. Ш.

59379 П. Метод производства бензолсульфамидов, имеющих гетероциклический заместитель в амидной группе (Process of producing N_1-heterocyclically substituted benzenesulphonic acid amides) [Österreichische Stickstoffwerke Akt.-Ges.]. Англ. пат. 719279, 01.12.54

N-замещенные бензолсульфамиды формулы $XC_6H_4SO_2NHR$ (X—H, NH_2 или группа, которая может быть превращена восстановлением или гидролизом в NH_2-группу; R — пиримидил, который может быть замещен алкилом или алкоксилом) получают р-цией Na, K или Ca-соли бензоилсульфамида $XC_6H_4SO_2NH_2$ с четвертичной аммониевой солью ф-лы $(RNR'_3)Y$ (Y — анион, R′ — алкил) при 50—150° (напр., 80—100°) в присутствии р-рителя, напр. ацетамида (I) и, если необходимо, последующим превращением X в NH_2-группу. Нагреванием Na-соли сульфаниламида с хлористым 4,6-диметил-2-триметиламмонийпиримидином или с хлористым 2,6-диметокси-4-триметиламмонийпиримидином в среде I получают 2-сульфанил-4,6-диметилпиримидин или 4-сульфанил-2,6-диметоксипиримидин, соответственно. 4,6-Сульфанил-2,6-диметилпиримидин синтезируют из Na-соли сульфаниламида и хлористого 2,6-диметил-4-триметиламмонийпиримидина в присутствии I или воды. При нагревании Na-соли N′-ацетилсульфаниламида с хлористым 4,6-диметил-2-триметиламмонийпиримидином в среде I получают 2-(N′-ацетилсульфанилил)-4,6-диметилпиримидин, ацетильную группу которого можно удалить гидролизом в присутствии к-ты или щелочи. И. Ш.

59380 П. Способ получения циклических сернистокислых эфиров из 1,2-диолов. Грушке (Verfahren zur Herstellung von cyclischen Schwefligsäureestern von 1,2-Diolen. Gruschke Hans) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 925473, 21.03.55

Способ состоит в пропускании газообразных окисей алкиленов (окисей этилена, пропилена и т. п.) и SO_2 над катализаторами (К) при 50—300°, предпочтительно при т-ре ~200°, причем давление выбирают так, чтобы продукт р-ции улетучивался с К вместе с непрореагировавшими исходными в-вами; р-цию можно проводить в присутствии инертного газа (N_2). В качестве К пригодны активированный уголь, предварительно обработанный (пропитанный и просушенный) едкой щелочью или сначала р-ром $AgNO_3$, а потом едкой щелочью, а также К, устойчивые к S, вроде сульфидов Ni и (или) W

и др., как таковые или на носителе. Улетучивающиеся с К газы подвергают либо частичной конденсации при т-ре >25° (при этом конденсируется в основном лишь циклич. эфир, а непрореагировавшие газы рециркулируют), либо конденсации вплоть до инертного газа с последующим разделением компонентов смеси перегонкой или продуванием инертных газов; в этом случае возможно получение также и продукта присоединения SO_2 к окиси алкилена. Так, SO_2 и окись этилена в мол. соотношении 2 : 1 пропускают при 220—250° и давл. 1 *ата* над К, состоящим в основном из сульфидов Ni и W (на носителях или без таковых). Продукты р-ции ожижают путем охлаждения, а циклич. этиленгликольсульфит, т. кип. 173°/760 *мм*, очищают перегонкой. Я. К.

59381 П. Производные имидазотиадиазолов. Мацукава, Бан (Derivatives of imidazothiadizole. Matsukawa Taizo, Ban Shoichi) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 5879, 14.11.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4724—4725 (англ.)]

5,8 ч. 2-амино-5-метилтиадиазола в 80 ч. спирта кипятят несколько минут с 10 ч. $C_6H_5COCH_2Br$, охлаждают и отфильтровывают 13,5 ч. 2-имино-3-фенацил-5-метил-2,3-дигидротиадиазола (I), иглы, т. пл. 304° (разл. из сп.). 2,2 ч. I нагревают в 100 *г* воды до растворения и по охлаждении выделяют 1,4 ч. 2-метил-6-фенилимидазо-(2,1-*в*)-тиадиазола (II), иглы, т. пл. 137—139° (из 50%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 250° (разл.); пикрат, т. пл. 211°; пикролонат, т. пл. 210° (разл.); перхлорат, т. пл. 247—252° (разл.). Аналогично получают следующие аналоги II : 6-(*n*-$O_2NC_6H_4$), иглы, т. пл. 241—242°; 2-H, 6-C_6H_5, иглы, т. пл. 130—132°; 2-H, 6(*n*-$O_2NC_6H_4$), шелковистые иглы, т. пл. 273—274° (разл.); 2-C_2H_5, 6-C_6H_5, пластинки, т. пл. 127—128°; 2-C_2H_5, 6-(*n*-$O_2NC_6H_4$), иглы, т. пл. 193—195°; 2,6-$(C_6H_5)_2$, пластинки, т. пл. 200°; 2-C_6H_5, 6-(*n*-$O_2NC_6H_4$), иглы, т. пл. 278°. В. У.

59382 П. Способ получения 3-алкил-5,5-дифенил-2,4-диоксотиазолидинов. Шуберт (Verfahren zur Herstellung von 3-Alkyl-5,5-diphenyl-2,4-dioxothiazolidinen. Schubert Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 923190, 7.02.55

Соединения общей ф-лы $(C_6H_5)_2$ CCON(R)COS (R — алкил), являющиеся ценными полупродуктами для фармацевтич. препаратов и красителей и оказывающие болеутоляющее действие, получают конденсацией бензиловой к-ты с алкилгорчичным маслом общей ф-лы RNCS (R — алкил) в присутствии содержащей P_2O_5 конц. H_2SO_4 в качестве агента конденсации при т-ре <0° с постепенным повышением т-ры и завершением р-ции при 50—100°. 19,3 *г* бензиловой к-ты тщательно смешивают с 7,95 *г* метилгорчичного масла, 40 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* конц. H_2SO_4, содержащей 10% P_2O_5, смесь выдерживают сначала 14 час. при т-ре от —5 до —18°, потом 5 дней при т-ре ~20° и, наконец, нагревают 7 час. при >50°, после чего смесь выливают в воду и выделившееся масло, затвердевающее после нескольких декантаций водой, растворяют в толуоле и осаждают петр. эфиром. Путем осторожного растворения в толуоле удаляют небольшое кол-во S-ацетилтиобензиловой к-ты. После отгонки толуола получают маслянистый остаток, который кристаллизуется при стоянии. После перекристаллизации из CH_3OH получают 6,36 *г* 5,5-дифенил-3-метил-2,4-диоксотиазолидина (т. пл. 98,5—99,5°), легко растворимого в спирте CH_3OH, оливковом масле и т. д. Я. К.

59383 П. Способ получения N-(2[1]-алкил-4[1]-аминопиримидил-5[1])-метил-4-метил-5-β-оксиэтилтиазолиевых соединений (Process of preparing N-(2-alkyl-4'-aminopyrimidyl-(5[1])-methyl-4-methyl-5β-hydroxyethylthiazolium compounds) [Takeda Pharmaceutical Industries Ltd]. Англ. пат. 697123, 16.09.53

N-(2[1]-алкил-4[1]-аминопиримидил-5[1])-метил-4-метил-5β-оксиэтил (или β-ацилоксиэтил)-тиазолиевые соединения получают окислением в кислой среде N-(2[1]-алкил-4[1]-аминопиримидил-5[1])-метил-4-метил-5-β-оксиэтил (или β-ацилоксиэтил)-тиотиазолона-2. Окисление можно вести хим. путем (напр., действием H_2O_2, HNO_3, Br_2 или хлората) или электролитич. в кислой среде. N-(2[1]-алкил-4[1]-аминопиримидил-5[1])-метил - 4 - метил - 5β-оксиэтил (или β-ацилоксиэтил)-тиотиазолоновые соединения получают конденсацией 2-алкил-4-амино-5-аминопиримидина с γ-ацето-γ-галоидпропиловым спиртом, его сложными эфирами или 2-метил-2-окси-3-ацетил-3-галоидтетрагидрофураном и CS_2 в присутствии в-в, связывающих к-ту с последующей обработкой полученного N-(2-алкил-4-аминопиримидил-5)-метилдитиокарбамата кислотой. В. У.

59384 П. Способ получения замещенных псевдотиогидантоинов и их галоидгидратов. Шуберт (Verfahren zur Herstellung substituierter Pseudothiohydantoine und ihrer Hydrohalogenide. Schubert Heinz [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 929549, 1.08.55

Замещенные псевдотиогидантоины (I), а также их галоидгидраты общей ф-лы $SC(R^2)(R^3)CON(R^1)C(=NR) \cdot HX$ получают р-цией тиомочевины общей ф-лы RNHCSNHR′ с эфирами α галоидкарбоновых к-т общей ф-лы $XCR^2(R^3)COOR^4$, взятыми в избытке (R — алкил, циклоалкил или аралкил; R^1— H, алкил, циклоалкил или аралкил; R^2 и R^3 — H, алкил, циклоалкил, аралкил, арил или гетероциклич. остаток; R^4 — низший алкил или аралкил; X — Cl, Br или J), в кипящем безводн. органич. р-рителе, не содержащем оксигрупп, а также переводом полученного галоидгидрата I в основание I, которое очищают перегонкой в высоком вакууме. Р-р 30 *г* этилтиомочевины в 200 *мл* безводн. ацетона кипятят 2 часа с 35 *г* $ClCH_2COOCH_3$ (II), получают хлоргидрат N^2-этилпсевдотиогидантоина, выход 69,4% т. пл. 190—192° (разл., из сп.); основание, т. пл. 145°. Аналогично кипячением 1,5—30 час. в ацетоне или C_6H_6 смеси алкил- или диалкилтиомочевины с II получают хлоргидраты соответствующих I (указаны R и R^1, выход в % и т. пл.): H, аллил, 90,3, 177—179°; H, *н*-бутил, 79,1,— (из абс. сп., CH_3OH, или изопропилового сп.; H, бутил, 77,5; 226—227° (разл., из абс. сп.); H, изоамил, 83,1, 195° (из изопропилового сп.; H, изогексил, 64, 180—183° (разл.); H, циклогексил, 76,6, 256° (разл.); H, бензил, 92,9 205—207°, основание, 188°; аллил, аллил, 43,4 —, т. кип. 85°/0,13 *мм*, n_D^{20} 1,5548 d_{20} 1,1421; изоамил, изоамил, 54,5,— т. кип. 109°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5022, d_{20} 1,3073. Кипячением 2 *г* N^2- этилпсевдотиомочевины с 4 *мл* C_6H_5CHO и 2 *мл* пиперидина 2 часа в спирте получают 5-бензаль-2,4-диоксотиазолидин (III), выход 82%, т. пл. 240°; аналогично из I (R—H, R^1— аллил) получают 5-бензаль-N^2- аллилпсевдотиогидантоин, выход 89,5%, т. пл. 165°; из I (R—H, R′ — бензил) получают 5-бензаль-N^2-бензилпсевдотиогидантоин, выход 84%, т. пл. 218°. Оба последние в-ва гидролизуют в III кипячением в спирт. HCl. Выход III 71,4 и 83,1% соответственно. В. У.

59385 П. Способ получения N-(диалкиламиноалкил)-фентиазинов. Карльссон (Sätt att framställa N-(dialkylamino-alkyl)-fentiaziner. Carlsson S.) [AB Recip.] Швед. пат. 150469, 28.06.55

1-диметиламино-2-хлорпропан конденсируют с фентиазином в расплавленном состоянии в отсутствие щел. агентов конденсации. Б. Ф

59386 П. Катализатор для получения окисей олефинов (Catalyst for olefin oxide reaction) [Chempatents Inc.]. Англ. пат. 711601, 7.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i 233 (англ.)]

Катализатор (К) для получения окисей олефинов окислением олефина O_2 состоит из 1—25% Ag_2O, полученной разложением $AgNO_3$, и органич. соли щел. или щел. зем. металла на носителе: SiC, Al_2O_3 или Ве-керамика. К стабилизируют нагреванием при 300—500° в течение 0,5—24 час. в инертной атмосфере. Смесь C_2H_4, O_2 и N_2 в объемном соотношении 5 : 6 : 89 пропускают над К (10% Ag_2O и 1% Ва-лактата на SiC), стабилизированным нагреванием при 400° (2 часа, в токе N_2), получают окись этилена с выходом 47,3% за проход, при 75%-ном превращении даже после 200 час. работы. Ю. Г.

59387 П. Регенерация селена. Хадли, Хип (Recovery of selenium. Hadley David James, Heap Robert) [The Distillers Co., Ltd]. Пат. США 2645664, 14.07.53

При окислении олефинов до ненасыщ. альдегидов газами, содержащими O_2, пропусканием смеси через реакционную зону, в которой находится элементарный Se на Cu-содержащем носителе, после охлаждения отходящей смеси газов получаются отложения, состоящие главным образом из Se и его окиси. Для выделения элементарного Se получаемые отложения нагревают при т-ре ~ 240° в атмосфере инертного газа. Н. П.

См. также: 57907, 57943, 57948, 57975, 57976, 57987, 57990, 58014, 58489, 58496, 58586

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

59388. Процессы, протекающие при восстановлении кубовых красителей. Шеффер (Vorgänge beim Verküpen von Küpenfarbstoffen. Schaeffer Albert), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 10, 1033—1036 (нем.)

У кубовых красителей (КК) антрахинового ряда при восстановлении $Na_2S_2O_4$ в щел. р-ре обычно восстанавливаются хиноидные группы всех антрахиноновых ядер. Исключением являются индантрен синий RSN (индантрон), у которого оба лейкосоединения различного цвета обладают обычным характером, и индантрен желтый G (флавантрен), у которого также получаются 2 лейкосоединения, но окислением полностью восстановленного соединения не удается регенерировать исходный краситель. Процесс восстановления КК сопровождается побочными р-циями, приводящими к получению слабых окрасок, изменению тона или получению окрасок с низкими прочностями к воде, стирке, хлору, трению и свету. В процессе кубования и крашения р-ры лейкосоединений подвергаются различным изменениям: выделение КК в коллоидальной или твердой форме, кристаллизация лейкосоединений КК, омыление ациламиносоединений, отщепление галоидов, разрыв колец, перевосстановление, гидролиз, кетоенольная перегруппировка, изменения в антрахиноновом ядре при кубовании. Выделение КК в коллоидальной форме обусловливается: слишком высокой конц-ией КК, слишком высокой или слишком низкой конц-ией щелочи, понижением т-ры, отсутствием защитного коллоида (для индигоидных КК), присутствием ионов Ca, Mg, Cu, Fe и т. п. и высокой конц-ией солей. Выкристаллизовывание Na-солей лейкосоединений характерно для индантрена рубинового R, индантрена яркозеленого 3В, индантрена яркооранжевого GR и, в особенности, для индантрена синего RSN и его гомологов. Оно зависит от конц-ии красителя, щелочи, т-ры, продолжительности кубования, присутствия посторонних соединений. Повышение растворимости происходит при смешении КК, принадлежащих к одинаковым хим. группам. Н. С.

59389. Кубовые красители ряда пиразолантрона. IV. Строение и свойства N-алкильных производных пиразолантронового желтого. Маки, Акамацу (Vat dyes of pyrazoloanthrone series. IV. Constitution and properties of N-alkyl derivatives of pyrazoloanthrone yellow. Maki Toshio, Akamatsu Takashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, № 6, 327—329 (англ.)

Алкилированием 2,2-дипиразолантронила (пиразолантронового желтого) (I) алкиловыми эфирами *n*-толуолсульфокислоты получены N, N′-ди-*н*-пропил- и NN′-ди-*н*-бутилпроизводные I, которые, как и описанные ранее (II и III, R—CH_3 и C_2H_5), существуют в двух изомерных формах (II и III, R—*н*-C_3H_7 и *н*-C_4H_9) Во всех случаях II являются рубиново-красными, III—оранжевыми красителями. Светопрочность II выше светопрочности III; II почти нерастворимы в органич. р-рителях, III хорошо растворимы, поэтому возможно колич разделение их кристаллизацией из *о*-$C_6H_4Cl_2$; выходы II 72—75%, III 21—27%. II на волокнах и тканях из винилона дают рубиново-красные окраски с отличной прочностью к стирке (для R — *н*-C_3H_7), светопрочностью выше 5. 1,32 *г* I (в форме 20%-ной пасты) нагревают при 100° с 4 *г* 90%-ного NaOH и 4 *мл* воды, разбавляют 62 *мл* холодной воды, выпавший осадок ди-Na-соли I отфильтровывают и сушат в вакууме при 20°, измельчают и кипятят 6 час. при размешивании в 26 *г* *о*-$C_6H_4Cl_2$ с 1,93 *г* *н*-пропилового эфира *n*-толуолсульфокислоты; горячий р-р фильтруют, осадок промывают спиртом и горячей водой, получают II (R—*н*-C_3H_7), выход 72,61%; из фильтрата после отгонки *о*-$C_6H_4Cl_2$ с водяным паром выделяют III, выход 26.75%. Аналогично из 2,19 *г* I и 3,42 *г* *н*-бутилового эфира *n*-толуолсульфокислоты получают II (R — *н*-C_4H), выход 72,33%, III (R—*н*-C_4H), выход 27,31%. Приведены кривые и $\lambda_{макс}$ спектров отражения видимой области окрасок III на хлопке (указаны R и $\lambda_{макс}$): CH_3, 495,1; C_2H_5, 496,9; C_3H_7, 499,2; C_4H_9, 497,0 *мμ*. Сообщение III, см. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 1951,54, 281. И. П.

59390. Идентификация азотолов путем микросублимации. Кунце (Versuche zur Erkennung der Echtbasen des Naphtol-AS. Sortiments auf dem Wege der Mikrosublimation. Kunze W.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 7, 684—686 (нем.)

Исследование возгона азотолов под микроскопом позволяет легко их различать, так как они образуют различные кристаллы. Приведены микрофотографии возгонов 30 разных азотолов и описана методика исследования. В. Ш.

59391. Улучшение примулинового плава и разделение компонентов плава экстрагированием спиртом. Рейхель, Паля, Якобеску, Груеску (O topire primulinică modificată şi separarea topiturii prin extragere cu alcool. I. Reichel J., Palea R., Jacobescu S., Gruescu G.) Studii şi cercetări ştiint. Acad. RPR. Baza Timişoara, 1955, **1**, № 1-4, 47—56 (рум.; рез. русс., франц.)

Исследован примулиновый плав в среде расплавленного нафталина, что обеспечивает увеличение выходов дегидротио-*n*-толуидина (I) по сравнению с обычным

плавом. 53,5 *г* *n*-толуидина, 30 *г* S, 50 *г* $C_{10}H_8$ и 0,5 *г* кальцинированной соды сплавляли при 210° в течение 5 час. до прекращения выделения H_2S. Получено 102 *г* плава, половину которого для удаления $C_{10}H_8$ продували 7 час. насыщ. паром (выход $C_{10}H_8$ 11 *г*, вес остатка 38,5 *г*); вторую половину продували 1,5 часа перегретым паром с т-рой 250° (выход $C_{10}H_8$ 21 *г*, вес остатка 24,5 *г*). Обнаружено, что перегретый пар удаляет из плава также непрореагировавший *n*-толуидин и тио-*n*-толуидин. Разделение I и примулина (II) проводили растворением остатка в 95%-ном спирте (1 : 10) при 45—50°. Отфильтрованный осадок II подвергали сушке, из фильтрата при регенерации спирта выделяли I. Из 51 *г* плава получено обработкой перегретым паром и разделением спиртом 11,5 *г* II и 11,8 *г* I, при обычном плаве получают I и II в отношении 1 : 3. Предложена схема получения I на опытной установке. Г. М.

59392. Увеличение светопрочности красителей. I. **Хайош, Фодор** (Szinezékek fakulásának gátlása I. Hajós Zoltán, Fodor József), Magyar tud. akad., Kém. tud. oszt. közl., 1955, 5, № 4, 533—543 (венг.); Acta chim. Acad. sci. hung, 1955, 7, № 1-2, 117—132 (англ.; рез. русс., нем.)

Исследовалось выцветание 0,005%-ного водн. р-ра красителя «Бензопурпурин 4В» в УФ-лучах в присутствии стабилизаторов (по средней окраске р-ров через 5 час. в условных единицах). Исследование проводилось при помощи фотометра Пульфриха. При добавлении 2 *мл* 0,01 н. NaOH к 10 *мл* р-ра красителя выцветание усиливается (от 4 до 34) вследствие диспергирования красителя. Так как применялись щел. р-ры стабилизаторов, то за выцветание без стабилизатора принималось значение 34. Исследовалось ингибирующее действие известных по литературным данным в-в (добавление 10% от кол-ва красителя, в скобках — выцветание): катанол W (10, 9), катанол ON (16), таннин (20), тиомочевина (13,8), трикрезилфосфат (1,6), H_3PO_4 (1,3), глюкоза (21,6), хлоргидрат L-(—)-цистеина и ld-цистин (22); мочевина ожидаемого ингибирующего действия не оказала. В качестве в-в, ингибирующих выцветание и обладающих сродством к волокну, исследовались соединения ряда нафтолов AS. Выцветание при добавлении 10% от красителя составило (приведены обозначения нафтолов AS и величины выцветания): AS—OL, 4,6; AS—RL, 8,6; AS—LB, 12,0; AS—ITR, 13,0; AS—LT, 16,0; AS, 22,3; AS—SR, 22,6; AS—SG, 23,1 AS—SW, 26,3; AS—BO, 29; AS—TR, 37,6. Из данных об ингибирующем действии β-нафтола (11,4), салициловой к-ты (8,1), 2-окси-3-нафтойной к-ты (1,5) видно, что активность нафтола AS—OL определяется именно группой типа 2-окси-3-нафтойной к-ты. Данные об ингибирующем действии *o*-анизидина (26,2), *n*-анизидина (21,3), *n*-хлоранилина (5), *o*-толуидина (52,3) подтверждают предположение, что в нафтолах AS—LT, AS—SR, AS—TR это действие ослабляется CH_3-группой в орто-положении. Слабое ингибирующее действие AS—LD, несмотря на наличие хлора в пара-положении объясняется влиянием карбазольного кольца. В смесях (1 : 1) нафтолов AS—OL + AS—RL (одновременное присутствие *o*- и *n*-метоксигрупп) наблюдается понижение ингибирующего действия. Выявлено ингибирующее действие добавок (10% от красителя) ингибиторов автоокисления: гидрохинона (18,6), пирокатехина (21,5), резорцина (13,3), монобензилового эфира гидрохинона (12,3), а также ингибирование автоокисления бензальдегида ингибиторами выцветания: добавление 0,015 *г* катанола ON, 0,013 *г* AS—OL, 0,011 *г* индантренового оливково-зеленого В к 5 *мл* бензальдегида понизило кол-во поглощаемого за 120 мин. O_2 до 7, 12,5 и 3,5 *мл* соответственно по сравнению с поглощаемыми чистым бензальдегидом 105 *мл*, что подтверждает предположение о сходстве процессов автоокисления и выцветания. Г. Ю.

59393. Спектрофотометрическое исследование коллоидных растворов красителей. **Беленький Л. И.** Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та хлопчатобум. пром-сти, М. Гизлегпром, 1954, 97—127

В присутствии защитных коллоидов (перегаля О, ОП—7, и ОП—10, а также желатины и эмульфора) получены и исследованы устойчивые, хорошо воспроизводимые и интенсивно окрашенные золи нерастворимых в воде полициклокетоновых и индигоидных красителей и пигментных азокрасителей. Эти золи в широком диапазоне разведений подчиняются закону Бугге-Бера, что позволяет использовать их для аналитич. целей (колориметрич. анализ). Число и взаимное положение спектральных полос поглощения водн. дисперсий красителей не изменяется при переходе от молекулярного к колл. состоянию; наблюдается лишь смещение этих полос. При понижении дисперсности полосы поглощения сдвигаются в коротковолновую часть спектра. Описаны методы получения и приведены максимумы полос и кривые спектров поглощения в видимой и отчасти ультрафиолетовой областях спектра гидрозолей и лейкорастворов красителей и некоторых других в-в: α-аминоантрахинона, 1,4-диаминоантрахинона, 1-бензоиламиноантрахинона, 1-бензоиламин-4-аминоантрахинона, кубового голубого О, кубового голубого К, кубового яркозеленого Ж, кубового яркофиолетового К, кубового яркозеленого С, индантрена яркозеленого FFB, индиго, тетраброминдиго, бриллиант индиго 4В, тиоиндиго алый Ж, сернистый черный, сернистый синий К, сернистый яркозеленый Ж, сернистый синий З, сернистый коричневый, 2,3-оксинафтойной к-ты и нерастворимых азокрасителей строения: диазоль алый Ж→азотол А и диазоль синий О→ →азотол А. Исследован спектрофотометрически процесс нейтр-ции р-ров лейкосоединений кубовых красителей: кубового яркозеленого, яркофиолетового К, золотисто-желтого ЖХ и голубого БС. При этом спектр поглощения р-ра лейкосоединения постепенно переходит в спектр поглощения соответствующего гидрозоля; при pH 7 спектр лейкосоединения практически исчезает. В. У.

59394 П. Моноазокрасители (Monoazo-dyestuffs) [Ciba Akt.-Ges]. Австрал. пат. 163235, 23.06.55

Моноазокрасители получают диазотированием амина общей ф-лы R—SO_2—R′ (OH)(NH_2) (R—аралкил или арил; R′—бензольный остаток, содержащий амино- и оксигруппу в орто-положении друг к другу), не содержащего карбоксильных или сульфогрупп, и сочетанием с азосоставляющей, также не содержащей карбоксильных или сульфогрупп, и способной к сочетанию в положение соседнее к оксигруппе. Описан способ крашения и печати этими красителями. В. У.

59395 П. Моноазокрасители. **Рюгг, Бюлер, Мозер** (Monoazo-dyestuffs. Ruegg Rudolf, Buehler Arthur, Moser Eduard) [Ciba Akt.-Ges.]. Пат. США 2715120, 9,08.55

Патентуются моноазокрасители общей формулы RN=N—C=C(OH)—N(C_nH_{2n+1})—N=C(CH_3), где R — арил, содержащий не менее 1 сульфогруппы и одно 6-членное карбоциклич. ядро или два вышеназванных конденсированных друг с другом ядра; n=4—12 В. У.

59396 П. Трисазокрасители. (Trisazo-dyestuffs). [Ciba Ltd]. Австрал. пат. 156953, 24.06.54

Предложены трисазокрасители общей ф-лы (I), где R′ — бензольный остаток; R″— остаток нафтола; причем каждый остаток R′ и R″ содержит по крайней мере одну сульфогруппу, остаток R″ не содержит других заместителей и оба остатка R′ и R″ вместе содержат

по крайней мере три сульфогруппы. Описан также способ получения этих красителей, применение их при крашении и окрашенные ими материалы. В. У.

59397 П. Металлсодержащие азокрасители (Metalliferous azo-dyestuffs) [Ciba, A.-G.]. Австрал. пат. 162673, 19.05.55

Металлсодержащие азокрасители получают обработкой моноазокрасителей, не содержащих карбоксильных или сульфогрупп, общей ф-лы (I) (R—H или Cl; R′ — H или заместитель, неспособный к образованию солей; R″ — сульфамидная группа), в-вами, отдающими Co или (лучше) Cr, с таким расчетом, чтобы получаемые металлсодержащие красители содержали в комплексной связи <1 атома Co или Cr на 1 моль исходного моноазокрасителя. В. У.

59398 П. Способ получения нерастворимых в воде металлсодержащих азокрасителей. Миллер, Маркуш (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen metallhaltigen Azofarbstoffen. Miller Julius, Markush Eugene Armond) [Pharma-Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 883023, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 49, 11307 (нем.)]

Сочетают 1 моль 3,3′-*бис*-(2″,4″-диоксибензолазо-1″)-5,5′-динитрозо-4,4′-диоксидифенилмочевины (I) с 2 молями диазотированного ароматич. амина или 1 молем бисдиазотированного ароматич. диамина, которые можно применять также в форме устойчивых диазосолей, в присутствии растворимых в воде Cr-, Cu- или Ni-солей, и получают нерастворимые в воде металлсодержащие азокрасители. Сочетанием диазотированного *о*-аминодифенилового эфира с пролином (II) и I в присутствии монометилового эфира этиленгликоля, воды, р-ра NaOH (32° Be′), трагантнокрахмальной пасты и 26,4%-ного р-ра Na_2CrO_4 получают краситель, окрашивающий хлопок (X) при кислом запаривании в коричневый цвет. Краситель из 2-метокси-5-хлоранилина, этилендиаминдиуксусной к-ты и I окрашивает X при хромировании в глубокий коричневый цвет; из 4-этоксианилина, пиперидин-α-карбоновой к-ты и I при отработке солями меди красновато-коричневый; из дианизидина, II (2 моля) и I окрашивает X пурпурный, после хромирования темнокоричневый; из 2-метокси-5-метиланилина, II и I окрашивает X, в форме Ni-комплекса, в глубокий коричневый цвет; из Na-нитрозамина 2-метил-4-нитроанилина и I окрашивает X после омеднения и кислого запаривания в шоколадно-коричневый цвет. Полученные азокрасители обладают высокими прочностями и могут получаться по известным способам печати на волокне (напр., на хлопке). В. У.

59399 П. Способ получения кобальтсодержащих азокрасителей (Framgangsmåte til framstilling av koboltholdige azofargestoffer) [Ciba Soc. An.]. Норв. пат. 83523, 20.04.54

Co-содержащие азокрасители получают обработкой Co-отдающими средствами моноазокрасителей, несодержащих карбоксильных или сульфогрупп и соответствующих общей ф-ле $R^3HN—O_2S—R′(OH)—N=N—R^2—R$ (R — амино- или оксигруппа; R′ — бензольный остаток, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе; R^2 — остаток азосоставляющей, содержащей группу R в орто-положении к азогруппе; R^3 — арил, содержащий заместитель общей ф-лы — $SO_2N(R^4)R^5$; R^5 и R^5—H или алкил, содержащий≤ 6 атомов C). Получаемые Co-комплексы азокрасителей содержат 1 атом Co на 2 молекулы моноазокрасителей причем обработку Co-отдающими средствами проводят, в щел. среде, а в качестве Co-отдающих средств применяют Co^{2+}-соли. Полученные красители окрашивают шерстяные и суперполиамидные волокна из слабощел., нейтр. или слабокислой ванны. 34,3 ч. 2-аминофенол-4-сульф-N-(3′-сульфамидо)-анилида (I) растворяют в 200 ч. 1 н. HCl при 40°, охлаждают до 0° и диазотируют при 0—10° 25 ч. 4 н. $NaNO_2$. Полученную диазосуспензию нейтрализуют содой и при ~5° приливают к холодному р-ру 14,8 ч. 2-нафтола (II), 4,2 ч. NaOH и 5 ч. соды в 100 ч. воды; по окончании сочетания фильтруют, промывают 2%-ным р-ром NaCl и сушат. 4,98 ч. полученного красителя суспендируют в 100 ч. воды, прибавляют 8 объемн. ч. 2 н. NaOH, нагревают до 80° и прибавляют 11 ч. р-ра $CoSO_4$, содержащего 2,95% Co, и быстро нагревают до 85—90° до окончания комплексообразования, нейтрализуют разб. CH_3COOH, высаливают NaCl, фильтруют и сушат. Полученный в виде темнокоричневого порошка Co-комплекс I→II окрашивает шерстяные волокна из нейтр. или слабокислой ванны в бордо-красный цвет. Аналогично получены следующие Co-комплексы азокрасителей (указаны диазо- и азосоставляющие и цвет выкраски на шерсти): I, ацетоацетанилид, желтый; I, ацетоацет-(*о*-хлоранилид) желтый; I, 1-фенил-3-метилпиразолон-5, желто-коричневый; I, 1-(*п*-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5, желто-коричневый; I, *н*-бутиламид пиразолон-5-карбоновой-2 к-ты, коричнево-оранжевый; I, 6-бром-2-нафтол, синеватый бордо; I, 1-*н*-бутириламино-7-нафтол, фиолетово-серый; I, *п*-хлоранилид пиразолон-5-карбоновой-2 к-ты, коричневато-оранжевый; 2-аминофенол-5-сульф-N-(3′-сульфамидо)-анилид, анилид пиразолон-5-карбоновой-2 к-ты, коричневато-красный; I, барбитуровая к-та, желтовато-коричневый; I, 2,4-диоксихинолин, оранжево-коричневый; I, 2-нафтиламин, серый; I, 1-ацетиламино-7-нафтол, фиолетово-серый; 2-аминофенол-4-сульф-N-(2′-сульфамидо)-анилид, 1-ацетиламино-7-нафтол, фиолетово-серый. 4,98 ч. красителя I→II смешивают с 5,76 ч. красителя из диазотированного 2-аминофенол-4-сульф-N-(2′-хлор-5′-сульфометиламидо)-анилида и 1-фенил-3-метилпиразолона-5, суспендируют в 200 ч. воды, прибавляют 16 объемн. ч. 2 н. NaOH, нагревают до 80°, прибавляют 22 ч. р-ра $CoSO_4$, содержащего 2,95% Co, и нагревают при 78—82° до окончания комплексообразования, высаливают NaCl, нейтрализуют разб. CH_3COOH, фильтруют и сушат. Полученный краситель в виде красно-коричневого порошка окрашивает шерстяные волокна из слабощел., нейтр. или слабокислой ванны в красно-коричневый цвет. Аналогично получены следующие Co-комплексы из смеси двух красителей (указаны кол-ва исходных красителей и цвет выкраски Co-комплекса на шерсти): 4,98 ч. I→II, 5,56 ч. 2-аминофенол-4-сульф-N-(2′-хлор-5′-сульфометиламидо)-анилид→II, красноватый бордо; 4,98 ч. I→II, 5,83 ч. I→I-*н*-бутириламино-7-нафтол, синеватый бордо. 2 ч. Co-комплекса I→II растворяют в 4000 ч. воды, прибавляют 10 ч. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и в полученную ванну при 40—50° вносят 100 ч. шерстяного волокна, прибавляют 2 ч. 40%-ной CH_3COOH, нагревают 30 мин. до кипения, кипятят 45 мин., промывают и сушат, шерсть окрашивается в бордо-красный цвет с очень хорошими прочностями к мокрым обработкам и свету. В. У.

59400 П. Диоксазиновые красители, их получение и применение (Nouveaux colorants de la serie dioxazinique, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1076527, 27.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 485 (франц.)]

Диоксазиновые красители общей ф-лы (I) (R-циклоалкил; SO_3H-группы находятся в орто положении к NHR в качестве единственной группы, сообщающей растворимость) окрашивают шерсть, шелк, кожу, казеиновые, полиамидные, полиуретановые, целлюлозные и регенерированные целлюлозные волокна в прочные к свету и трению синие тона. Ю. В.

59401 П. Способ получения антрахиноновых кубовых красителей. Браун, Шлихтинг, Юц, Нольд, Роланд (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Braun Willy, Schlichting Otto, Jutz Erich, Nold Eberhard, Rohland Werner) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 883177, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6349—6350 (нем.)]

Взаимодействием галоидангидридов 1-нитро- или 1-аминоантрахинон-3-карбоновых к-т, которые могут содержать в положении 4 галоид и атом H аминогруппы которых может быть замещен алкил-, аралкил-, арил-, ацил- или сульфонилгруппой, с аминами антрахинонового ряда, способными переходить в куб, получают красители, в которых замещают нитро-, а также сульфониламиногруппы (если они присутствуют) на амино-, алкиламино-, аралкиламино- или ариламиногруппы и ацилируют свободные аминогруппы. В качестве аминов, способных переходить в куб, применяют аминоантрахиноны, содержащие в орто-положении к аминогруппе галоид, амино-, окси- или меркаптогруппу; благодаря этому полученные в-ва удобно в одну стадию могут быть превращены в имиды, оксазолы или тиазолы. Полученные красители желтые до красно-коричневого цвета порошки, которые можно очистить обработкой р-ром щел. Na-гипохлорита или $Na_2Cr_2O_7$ в разб. H_2SO_4, окрашивают растительные волокна из куба в очень прочные желтые до оранжевых тона. Нагревают 34 ч. 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (I), 33 ч. хлорангидрида 1-нитроантрахинон-3-карбоновой к-ты (II) (оранжевый кристаллич. порошок, т. пл. 179—180°, полученный диазотированием 1-нитро-4-аминоантрахинон-3-карбоновой к-ты, восстановительным кипячением диазосоединения, а затем обработкой PCl_5 или $SOCl_2$) в 1000 ч. *о*-дихлорбензола при размешивании около 1 часа до кипения, перерабатывают обычным образом и восстанавливают нитрогруппу. Полученный 1-(1′-аминоантрахинон-3′-карбонил)-амино-4-бензоиламиноантрахинон (III) (красно-коричневый порошок, окрашивающий хлопок (X) в оранжево-коричневый цвет) обрабатывают хлористым бензоилом (IV) и получают краситель 1-(1′-бензоиламиноантрахинон-3′-карбонил)-амино-4-бензоиламиноантрахинон, красные кристаллы, из темно-серого куба окраска X прочная оранжевая. Красители, полученные при замене I на 1-амино-5-бензоиламиноантрахинон (VI), 1-аминоантрахинон (VII) или 1-амино-5-хлорантрахинон, окрашивают X в желтый или зеленовато-желтый цвет. Краситель, полученный взаимодействием III с хлорангидридом 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты (VIII), красно-коричневый порошок, из темнокоричневого куба окрашивает X в красно-коричневый, а при взаимодействии III со II — в желто-коричневый цвет. Аналогичные красители получают при взаимодействии VII со II, а затем 2 молей полученного продукта с хлорангидридом изофталевой к-ты, желтый кристаллич. порошок, окраска X зеленовато-желтая; взаимодействием 2-амино-3-оксиантрахинона со II, замыканием оксазолонового кольца в конц. H_2SO_4 при 90° и обработкой полученного оранжево-коричневого порошка (окраска X оранжевая) хлористым *м*-хлорбензоилом (IX) получают краситель ф-лы (X) [R′—C_6H_4-*м*-Cl; R″ — остаток антрахинона, связанный с O и N положениями 6 и 7 (соответственно)], из темноокрашенного куба — зеленовато-желтый X; взаимодействием 1 моля 1,4-диаминоантрахинона (XI) с 2 молями II и обработкой полученного продукта 2 молями IX получают краситель, из темного куба — красновато-желтый X; взаимодействием 1 моля 1,5-диаминоантрахинона с 2 молями II получают краситель, окраска X желто-коричневая, при обработке IV окраска X желтая; взаимодействием VI с хлорангидридом 1-нитро-4-хлорантрахинон-3-карбоновой к-ты (оранжевые кристаллы, т. пл. 208—209°), восстановлением нитрогруппы и ацилированием (обработкой IV) получают краситель, окрашивает X в желтый цвет; взаимодействием VIII с VII, последующей обработкой полученного продукта хлорангидридом 1-(*п*-толуолсульфонил)-аминоантрахинон-3-карбоновой к-ты (XII) и гидролизом *п*-толуолсульфонильной группы получают краситель ф-лы (XIII) (R‴ — остаток антрахинона, связанный с NH положением 1), из оранжево-красного куба — X оранжево-красный; взаимодействием XII с 2-окси-3-аминоантрахиноном и ацилированием оксазола (из оливково-зеленого куба — X красно-оранжевый) обработкой VIII получают краситель, из оливкового куба — X оранжево-красный; взаимодействием 1 моля XII с 1 молем XI и ацилированием полученного имидазола (из оранжево-красного куба — X оранжевый) обработкой VIII получают краситель, окраска X красно-оранжевая; взаимодействием XII с 1-меркапто-2-аминоантрахиноном и ацилированием полученного тиазола (из оранжево-красного куба — X красно-оранжевый), обработкой хлористым 2,5-дихлорбензоилом (XIV) получают краситель, окраска X желтая. Красители, полученные ацилированием III обработкой XIV, IX или хлористым *п*-метилбензоилом (XV), из темносерого куба — X оранжевый. Взаимодействием VI со II, восстановлением нитрогруппы и ацилированием полученного продукта (из коричнево-фиолетового куба — X красно-оранжевый) обработкой IV получают краситель, из фиолетово-коричневого куба — X прочный желтый. Взаимодействием 1 моля XI с 2 молями II, восстановлением нитрогруппы и ацилированием полученного продукта (окраска X красно-коричневая) обработкой XV получают краситель, окраска X красновато-желтая. Ацилированием III обработкой хлорангидридом дифенил-4-карбоновой к-ты или *α*-нафтойной к-ты получают краситель, из фиолетово-коричневого куба — X оранжевый. Ацилированием 1-(1′-аминоантрахинон-3′-карбонил)-амино-5-бензоиламиноантрахинона (XVI), обработкой хлорангидридом антрахинон-2,1(N),1′,2′(N)-бензакридон-5′-карбоновой к-ты получают краситель, из коричнево-фиолетового куба — X оранжевый, а при ацилировании XVI обработкой хлорангидридом 1,9-антрапиримидин-2-карбоновой к-ты получают краситель, из красно-коричневого куба — X золотисто-желтый.

В. У.

59402 П. Бензантроновые кубовые красители, метилированные в положении 9. Рандалл (Benzanthrone vat dyes methylated in 9-position. Randall David I.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 505784, 14.09.54

Бензантроновые кубовые красители, содержащие CH_3-группу в положении 9, получают конденсацией 1-аминоантрахинона (I) или его производных, содержащих в положении 4, 5 или 8 амино-, бензоиламино-, ацетиламино- или алкоксигруппу, с замещенным в положении 9 4-бромбензантроном общей ф-лы II. (R'—CH_2Cl, CH_2NHR'' или $(R'''\equiv N^+—CH_2)Cl^-$; R'' — арил; $R'''\equiv N$ — третичный амин) и последующей щел. плавкой продукта р-ции, сопровождающейся замыканием кольца. Описаны красители общей ф-лы (III), получаемые из I и II и их дисернокислые лейкоэфиры и, в частности, красители: а) R—H; R'—CH_3 и б) R—H; R'—$CH_2NHC_6H_5$. Н. С.

59403 П. Комплексные соединения, образующие фталоцианины, растворимые в растворителях, смешивающихся с водой. Барнхардт, Скайлс, Стивенсон (Composes complexes solubles dans les solvants et donnant naissance a des phtalocyanines. Barnhardt George, Skiles Benjamin F., Stevenson Arthur C.) [E. J. du Pont de Nemours and. Co.]. Франц. пат. 1068092, 22.06.54 [Teintex, 1955, 20, № 3, 221, 223 (франц.)]

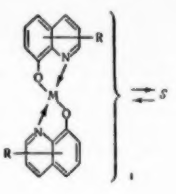
Способ получения комплексного промежуточного соединения, образующего фталоцианиновый пигмент при обработке на ткани восстановителем, состоит в том, что в р-цию вводят фталонитрил, NH_3 и безводн. соль Cu или Ni в органич. р-рителе, растворимом в воде (напр., в низших спиртах и низших моноалкиловых эфирах этиленгликоля) при т-ре не выше 90°, лучше в присутствии катализаторов (напр., мочевины, биурета, гуанидина или метилглюкамина), удаляют оставшиеся нерастворенными в-ва и обрабатывают реакционную массу водой. Напр., получают промежуточное соединение Cu-фталоцианина, содержащее 6 остатков фталонитрила на один Cu-атом и одну NH-группу, вводя кислород в реакционную массу, нагретую до 90°, содержащую фталонитрил, NH_3, безводн. Cu-соль и органич. р-ритель, смешивающийся с водой (напр., диметилформамид, диметилацетамид или низший алкиловый эфир этиленгликоля) и, в случае надобности, катализатор (напр., мочевину, гуанидин, пиперидин, метилглюкамин или триэтаноламин). О. С.

59404 П. Сульфированные аминофталалкилолимиды. Лейси, Бруйар (Sulfonated amino-phthalalkylolimides. Lacey Harold T., Brouillard Robert E.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515414, 9.08.55

В качестве красителей для N-содержащих волокон патентуются сульфированные аминофталалкилолимиды, в частности сульфированные 3- и 4-аминофталэтилолимиды. В. У.

59405 П. Пигменты. Уорд (Pigment compounds. Ward Richard A.) [Joseph L. Switzer, Robert C. Switzer]. Канад. пат. 508917, 4.01.55

Пигменты общей ф-лы (I) представляют собой твердый нерастворимый субстрат, на котором осажден внутренний металлич. комплекс производного 8-оксихинолина (R — одна или несколько групп, содержащих H или замещ. его группы; M — Zn, Ca, Cd, Be, Cu, Mg или Al; S — субстрат; двойная стрелка изображает силы молекулярного притяжения между комплексом и субстратом). I получают растворением 8-оксихинолина или его производного и металлич. соли в спирте с образованием конц. р-ра, после чего р-р обрабатывают порошкообразным щел. осаждающим средством с образованием осадка внутреннего металлич. комплекса 8-оксихинолина на упомянутом осаждающем средстве. В. У.



См. также: 57092, 57093, 57546, 57547, 57879, 58010, 58086, 58101—58104, 58108, 58109, 59553, 59554

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

59406. Химически модифицированная целлюлоза и ее устойчивость к деструкции, вызываемой плесенью. Томас (Some chemically modified celluloses and their resistance to fungal degradation. Thomas Robert), Text. Res. J., 1955, 25, № 6, 559—562 (англ.)

Хлопчатобумажную ткань подвергали окислению 10—120 мин. водн. р-ром HJO_4 (0,01 *м* и 0,1 *м*) при 28° и после тщательной промывки проводили сочетание за счет образовавшихся диальдегидных групп с гидразином, семикарбазидом, гидроксиламином, фенилгидразином и др. (1 час при 80° в 1—2%-ном р-ре реагента с добавкой 2,5—3% безводн. CH_3COONa с последующими промывкой и сушкой). Степень достигнутого замещения (СЗ) определялась по содержанию азота. Прочность на разрыв определялась до и после 14-дневного воздействия плесени *Memnoniella echinata*. Образец, обработанный оказавшим наиболее эффективное действие фенилгидразином при СЗ 0,37%, обнаружил полную устойчивость к названному виду плесени при отсутствии изменений прочности. А. Я.

59407. Влияние процессов обработки на хлопковую целлюлозу. Шуэнкер, Уитуэлл (Here's how mill processing affects cotton cellulose. Schwenker Robert F., Jr, Whitwell John C.), Text. Inds, 1954, 118, № 5, 104—107 (англ.)

В результате пятилетних исследований Исследовательского текстильного ин-та установлено, что вызываемые механич. обработками разрушения хлопка характеризуются снижением показателей вязкости р-ров образцов пряжи сравнительно с р-рами исходного хлопка на ≈ 20—25%. С. С.

59408. Аминокислотный состав шерсти и ее фракций, ангорской козьей шерсти, пера и его фракций. Уорд, Бинкли, Снелл (Amino acid composition of normal wools, wool fractions, mohair, feather, and feather fractions. Ward W. H., Binkley C. H., Snell N. S.), Text. Res. J., 1955, 25, № 4, 314—325 (англ.)

Исследование аминокислотного состава шерсти овец, ангорской козьей шерсти и пера показало, что образцы шерсти овец различных пород и районов не обнаруживают в этой части заметных отличий. Для ангорской козьей шерсти при общем ее сходстве с овечьей выявлено несколько пониженное содержание серы и тирозина и относительно высокое содержание аспарагиновой к-ты. Перо отличается от шерсти большим содержанием серина и пролина и меньшим — глутаминовой к-ты и цистина. Данные для отдельных фракций, выделенных обработкой к-той, механич. способом и частичным растворением в водн. спирте характеризуют значительную гетерогенность волокон исходной шерсти

и пера. Перо отличается от шерсти большей легкостью разделения на фракции, обнаруживающие заметные отличия, преимущественно в содержании гистидина, лизина и метионина. А. Б.

59409. Соотношение кристаллической и аморфной частей в кератиновых волокнах. Часть I. Анализ изотерм адсорбции воды по методу Хэйльвуда и Хорробина. Николс, Спикман (The crystalline/ /amorphous ratio of keratin fibres. Part I. Hailwood — Horrobin analysis of the water — absorption isotherms. Nicholls C. H., Speakman J. B.), J. Text Inst., 1955, 46, № 6, T424 — T426 (англ.)

Анализ полученных при 25° для трех видов шерсти, а также для ангорской козьей шерсти изотерм адсорбции воды, проведенный на основе ур-ния Хэйльвуда и Хорробина (Trans Faraday Soc., 1946, **42B**, 84), показал, что доступная для молекул воды фракция составляет для линкольнской шерсти 0,60; для той же шерсти, этерифицированной метиловым спиртом, — 0,63; для ангорской козьей шерсти — 0,70. Соотношение кристаллич. и аморфной частей для тех же образцов соответственно 0,43; 0,59; 0,67. Так как этерификация шерсти не может повышать кристалличности, то, повидимому, следует считать, что метод Хэйльвуда — Хорробина, позволяя судить об относительной кристалличности отдельных разновидностей кератина, не дает точных результатов при колич. определении доступной для молекул воды фракции. В. Ш.

59410. Разделение веретенообразных клеток коркового слоя на фракции по плотности. Уорд, Бартулович (Density gradient resolution of cortical cell fractions. Ward Wilfred H., Bartulovich John J.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 10, 888—889 (англ.)

При помощи спец. метода удается разделить веретенообразные клетки коркового слоя волокон шерсти, выделенные механич. воздействиями на образцы очищ. шерсти, выдержанные предварительно в 6 н. HCl при 23—26° в течение 48—288 час., на фракции, отличающиеся по плотности и содержанию S. Фракционирование проводят в водн. хлоралгидрате. Более длительное действие к-ты снижает общий выход веретенообразных клеток, увеличивая относительное содержание более тяжелых фракций. Последние обнаруживают повышенное содержание S сравнительно с исходным волокном; более легкие же фракции имеют то же или незначительно повышенное содержание S. Так, для шерсти Idaho получены фракции с плотностью 1,499 и 1,512 *г/см³*. Для шерсти Idaho Rambouillet с исходным содержанием 3,7% S после выдерживания в к-те 161 час. получено 26% легкой фракции (4% S) и 74% тяжелой (5,3% S). Растворимые в к-те фракции содержат соответственно меньший процент S. А. М.

59411. Адсорбция шерстью и найлоном некоторых органических паров. Чипалкатти, Чипалкатти, Джайл (The adsorption of some organic vapours by wool and nylon. Chipalkatti H. R., Chipalkatti V. B., Giles C. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 11, 652—660 (англ.)

Предварительные опыты по исследованию адсорбции шерстью и найлоном паров ряда органич. соединений показали, что в-ва с содержанием OH-групп проявляют значительно большее сродство к волокнам, чем другие полярные соединения. Получены кривые скорости сорбции и изотермы для CH_3COOH, C_2H_5OH, CH_3OH, C_6H_5OH и др. Установлено, что в отсутствие воздуха и влаги волокна обнаруживают длительную устойчивость к действию т-р $\leqslant 150°$, что позволяет проводить исследования адсорбции также в-в с высокой т-рой кипения, напр. β-нафтола. При этих значениях т-ры каждый последовательный цикл адсорбции и десорбции вызывает повышение адсорбционной способности волокна, а иногда и скорости диффузии адсорбированного в-ва. Можно полагать, что соединения, содержащие OH-группы, адсорбируются в виде монослоя на определенных участках при образовании водородных связей с атомами кислорода амидных или пептидных групп. А. М.

59412. Исследования волоса ангорского кролика. I. Соотношение между извитостью и чешуйчатостью. II. Конфигурация клеток сердцевинного слоя и их деформация. Окадзима, Икэда. III. Механические свойства, проявляемые при циклическом растяжении и обратном сокращении в воздухе и в дистиллированной воде. Окадзима, Икэда, Окамото (兎毛に關する研究. 第 I 報. 兎毛の捲縮とスケール との關係. 第 II 報. 髄の形態及び變形に關する二, 三の觀察 岡島三郎, 池田佐喜男 第 III 報. 空中及び蒸溜水中における反復伸長 — 回復の機械的擧動. 岡島三郎, 池田佐喜男, 岡本洋三), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1955, **11**, № 6, 320—325, 325—330; № 11, 750—755 (япон.; рез. англ.)

В результате исследования морфологич. строения волоса ангорского кролика установлено, что у пуховых волокон (в отличие от грубых мало извитых) отдельные чешуйки, расположенные вокруг соответствующего участка волокна в целом, имеют один конец с наклоном к оси волокна (наподобие срезанного под углом конца трубы) и верхушечный конец, направленный всегда к внешней стороне извитка волокна. Микроскопич. исследование показало, что клетки имеющего прерывное строение сердцевинного слоя при растяжении волоса на 15—30% получают более значительную деформацию, чем межклеточные участки и волокно в целом. Исследовано поведение волоса кролика в условиях повторных циклов растяжения и обратного сокращения после снятия нагрузки на воздухе и в дистилл. воде. А. М.

59413. Объекты исследований и усовершенствований интендантского управления. Кеннеди (Objectives of the Quartermaster corps research and development command. Kennedy Stephen J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 22, P752 — P753, P760 (англ.)

Программа исследований новой лаборатории интендантского управления США в Натике по вопросам военного обмундирования. О. С.

59414. Успехи в применении хлорита натрия в качестве белящего вещества. Хундт (Entwicklungen in der Anwendung von Natriumchlorit als Bleichmittel. Hundt H. W.), SFV Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 10, 538—543 (нем.)

Фирмой Degussa разработаны два метода хлоритной отбелки, полностью устраняющие необходимость в щел. варке и обеспечивающие непрерывность процесса. При отбелке по первому методу расшлихтованная обычным образом или замоченная ткань в виде жгута проходит через ванну, где пропитывается р-ром $NaClO_2$, отжимается и идет на полуторачасовую лежку при 95° в шахтный компенсатор J-образной формы. Далее жгут проводят через промывную машину со щел. р-ром и две машины с холодной водой, на чем отбелка оканчивается. Способ технически опробован и позволяет выпускать в 1 час 300 *кг* хлопчатобумажной или 1200 *кг* вискозной ткани. Он дает хорошую белизну, капиллярность, не повреждает целлюлозы и полностью удаляет галочку. Установка автоматизирована и обслуживается одним человеком. Для беления ткани врасправку разработан второй способ на основе принципа плюсовочно-роликовой обработки. Ткань проходит пропитку на джигере или плюсовке р-ром $NaClO_2$, забуференным фосфатом и подкисленным до pH 3,8. Затем ее отжимают и накатывают (700 *кг*) на ролик

в процессе обработки паром. Ролик помещают в теплоизолированный или обогреваемый ящик на 2—6 час., после чего его вынимают и ткань промывают горячим содово-щел. р-ром, а затем холодной водой. Обработку паром можно исключить, если пропитывать ткань перед накаткой на ролик р-ром $NaClO_2$ при 60—70°. Метод без всяких изменений применим к льняным тканям, причем отпадают все операции, обычные в отбелке льна. Аппаратура делается из дерева и может быть изготовлена на самих фабриках. Теплоизолирующий ящик строится из крепкого дерева и имеет отъемные стенки. Внутренняя поверхность устройств обкладывается большими этернитовыми пластинами, привинчиваемыми к дереву винтами с покрытыми свинцом шляпками. Пластины дополнительно покрывают хлоркаучуковым лаком, устойчивым к $NaClO_2$. Валы делают из обычных материалов, так как холодные р-ры хлорита коррозии не вызывают. Радиаторы делают фарфоровыми или из стали марок VA. В. Ш.

59415. **Непрерывное беление хлопчатобумажных тканей растворами перекиси водорода без силиката натрия. Фелдман, Истон** (Continuous bleaching of cottons with silicate — free peroxide solutions. Feldmann Paul, Easton Bernard K.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 22, P745—P748 (англ.)

Раньше считали силикат натрия (I) незаменимым стабилизатором щел. р-ров H_2O_2, применяемых для беления хлопчатобумажных изделий. Но в случае применения новых непрерывных методов беления выявился ряд существенных недостатков I, а именно, отложение твердых осадков на стенках оборудования и трудность его удаления с ткани при промывке. Эти недостатки приводят к образованию на ткани брака в виде надиров и непрокрашенных пятен в последующем крашении. Поэтому рекомендуется исключить I из состава перекисных белящих р-ров и заменить его фосфатом кальция, для образования которого в белящий р-р вводят Na_2HPO_4 и $CaCl_2$. Приводятся результаты лабор. испытаний нового стабилизатора и указывается, что метод с его применением прошел всестороннее испытание на ряде ф-к США. П. М.

59416. **Теоретические представления о процессе беления хлопка гипохлоритами. Морель** (Aspects théoriques du blanchiment du coton aux hypochlorites. Morel Lucien), Ind. text., 1955, № 829, 933—936 (франц.)

В р-рах $NaClO$ присутствуют ионы: Cl', ClO', ClO'_2, ClO'_3, CO''_3, OH', $H^{\cdot}$ и $Na^{\cdot}$, а также газообразный хлор и кислород в соотношениях, определяемых величиной pH. На основе констант диссоциации, определенных Яковкиным и Давидсоном, устанавливается, что при pH 3—6 бо́льшая часть хлора находится в состоянии недиссоциированной $HClO$. При pH ниже 3 содержание элементарного хлора возрастает. Влияние pH на содержание $HClO$ в белящем р-ре и на расход хлора при белении показано на кривых Риджа и Литтла (J. Text. Inst., 1952, T33—T59), Клиббенса и Риджа (J. Text. Inst., 1927, T135), которыми установлено на основе сравнительных определений медных чисел и величин поглощения метиленового голубого для образцов хлопчатобумажной пряжи, что при pH <5 и >9 скорость окисления целлюлозы относительно мала. При pH 5—9 эта скорость заметно повышается достигая максимума при pH 7. Элёд, ссылаясь на работу Маркузе, оспаривает данные Клиббенса и Риджа, поскольку они не учитывают возможности самопроизвольного разложения гипохлорита с превращением в хлорат, происходящим с максим. скоростью при pH 7—8. На основе данных Клиббенса и Риджа оптимальные условия беления, устраняющие опасность разрушения целлюлозы, создаются при pH 8—11, что совпадает с данными, установившимися в практич. работе ф-к. Д. К.

59417. **Некоторые замечания о технологии однопроцессного непрерывного беления. Белл, Терхьюн, Поттер, Роу** (Some notes on the technology of the single-stage continuous bleaching process. Bell T. E., Terhune H. D., Potter H. L., Rowe M. H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 10, P317—P319, P327 (англ.)

На ряде отбельных ф-к США применен новый однопроцессный непрерывный способ перекисного беления хлопчатобумажного трикотажного полотна, пестроткани и суровья, технология и рецептура для которых не приведены. Отмечены преимущества этого метода сравнительно с двух- и трехпроцессным: меньшая потеря веса, снижение усадки, лучший гриф. В то же время исключение пропитки конц. щелочью повышает содержание в ткани нецеллюлозных примесей. Новый способ увеличивает производительность на 40% по сравнению с прежним двухпроцессным и на 60% по сравнению с трехпроцессным. Л. Б.

59418. **Обзор усовершенствований в белении, крашении, печатании и отделке текстильных материалов** (A review of textile finishing. Developments in bleaching dyeing. printing and finishing. «Reviewer»), Text. Weekly, 1955, 55, № 1449, 2014, 2016, 2017, 2018; № 1450, 2072, 2074, 2075 (англ.)

59419. **Эффективность шлихтования. Шуц, Маргье** (A propos d'efficacité d'encollage. Schutz R., Marguier S., m-me), Ind. Text., 1955, № 828, 833—837 (франц.)

Изучалась обрывность шлихтованных основ. Установлено, что важнейшим фактором, определяющим поведение нитей основы в ткачестве и число их обрывов, являются упругие свойства. Рекомендуется уменьшение натяжения в прядении, сновке и шлихтовании для сохранения оптим. удлинения и упругих свойств, а также регулирование скорости шлихтования и устранение вытяжки на шлихтовальной машине свыше 0,25—0,5%. Д. К.

59420. **Некоторые свойства гомогенизированного продукта для шлихтования. Рамаседер** (Quelques qualités d'un produit d'encollage homogénéisé. Ramaszeder K.), Ind. text., 1955, № 827, 743—746 (франц.)

Гомогенизированный крахмал для шлихтования (ГК) имеет ряд преимуществ по сравнению с вареным крахмалом (ВК). Описан следующий способ приготовления ГК: смешивают 24 *кг* крахмала с 400 *л* воды, оставляют набухать при 78°, после чего массу пропускают через гомогенизатор, из которого она проходит непосредственно в шлихтовальную ванну. Аппарат работает под начальным давлением в 6 *атм*, скорость вращения оси ротора — 5000 об/мин. и расстояние между ротором и статором устанавливается в 0,01 *мм*. Средняя величина зерна ГК — 3,4 μ, ВК — 5 μ, исходного крахмала — 20 μ. Проведено динамометрирование приготовленных из ГК и ВК пленок (высушивание тонкого слоя шлихты в течение 24 час.) Выявлено, что прочность пленки ГК значительно выше, чем пленки ВК. Микроскопически обнаружена значительно большая гладкость пленки ГК сравнительно с пленкой ВК. Наличие на последней утолщений и складок указывает на присутствие в ВК частиц различной величины. То же подтверждается седиментометрическим анализом шлихты из обоих видов крахмала. ГК оседает очень медленно, вследствие чего может долго сохраняться. О. С.

59421. **Обесцвечивание шерсти в волокне и пряже. Сребров** (Обезцветяване на натуралната вълна на влакно и прежда. Сребров Б.), Техника (София), 1955, 4, № 6, 28—31 (болг.)

Лабораторными и полуфабричными опытами установлено, что: а) шерсть можно отбеливать р-рами H_2O_2, после предварительной обработки $FeSO_4$; б) степень отбеливания зависит от исходного цвета шерсти и поддается регулированию; в) отбеленное волокно теряет ~10% исходной прочности, сохраняя все прочие свойства; г) отбеленная шерсть окрашивается всеми красителями для шерсти и во все цвета; д) для получения равномерности в отбеливании и окраске шерсть необходимо предварительно сортировать по цвету, особенно в пряже. Разработан технологич. способ обесцвечивания, протекающий в 2 фазы. Сначала волокно, тщательно промытое р-ром моющего препарата или Na_2CO_3, обрабатывают при модуле ванны 1 : 25 при 45—50° и pH 5—6 в течение 3 час. в р-ре, содержащем (на 100 *кг* шерсти) 1,5 *кг* $FeSO_4$, 0,75 *кг* $(NH_4)_2SO_4$ и 3 *кг* $Na_2S_2O_4$. Затем после отжима проводят обработку 2,5 часа при 45—50° и pH 7,5—8 в р-ре, содержащем (на 100 *кг* шерсти) 6 *кг* Na_2HPO_4, 2500 *л* технич. H_2O_2 (33 *л* чистого H_2O_2) и несколько *мл* NH_4OH. З. Б.

59422. Изучение процесса хлорирования шерсти. II. Некоторые механические свойства волокон хлорированной шерсти. Бэкку (羊毛繊維の塩素化に關する研究. 第 2 報. 次亜塩素酸ソーダ處理における羊毛繊維の物理的性質の變化. 別宮不二雄), 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1955, **11**, № 6, 340—344 (япон.; рез. англ.)

Хотя величины вызываемых хлорированием уменьшения поперечника и потери веса волокон шерсти находятся в прямой зависимости между собою, разрушение происходит не только на поверхности, но и во внутренних частях структуры волокон. Наблюдаемое возрастающее в зависимости от интенсивности обработки снижение прочности волокон, проявляемое в более заметной степени при динамометрировании в водн. среде, связано с разрушением цистиновых связей, что подтверждается соответствующим уменьшением содержания цистина. Упругие свойства волокон не изменяются при хлорировании и вызываемое этой обработкой снижение валкоспособности связано с изменениями чешуйчатого слоя шерсти. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 14101. А. М.

59423. Свойства войлоков из шерсти и из синтетических волокон.— (Characteristics and properties of natural and synthetic felts.—), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 972, 629—630 (англ.)

Приготовленные по спец. методу (обработка ватки на игольчатой машине и последующая усадка на 30—50% путем прогрева при 150—200° или погружения в кипящую воду) войлока из полиэфирного синтетич. волокна превышают по своим свойствам шерстяные в части прочности в 3 раза, в части устойчивости к действию влажной атмосферы при 175° в 16 раз. А. М.

59424. Стабилизация изделий из полиэфирных волокон. Карлин, Марвин (Stabilization of structures made from polyester fibres. Carlene P. W., Marvin D. N.), Dyer, 1955, **114**, № 4, 293, 295, 297, 299 (англ.)

Для устранения усадки в кипящей воде и при повышенной т-ре крученые нити и ткани из терилена подвергают стабилизации (С) путем обработки паром 110° в течение 20 мин. после предварительного выдерживания в вакууме, что ускоряет проникновение пара внутрь паковок. Для обеспечения равномерной релаксации нити по всей паковке нить наматывают на сжимаемые бумажные патроны. В результате С растяжимость нити повышается; номер, прочность и усадка в кипящей воде понижаются. Степень этих изменений зависит от т-ры обработки. Для получения безусадочных изделий т-ра С должна на 30—40° превышать т-ру последующих обработок. С тканей проводят на спец. машинах действием горячего воздуха или пара. При использовании горячего воздуха повышается жесткость ткани, что снижает ее драпирующие свойства. Повышения мягкости ткани достигают механич. обработкой, или пропуском на джиггере через р-р NaOH. С при 120—220° приводит к уменьшению присоединения красителя; обработка при т-ре >220° создает условия повышенного выбирания красителя; на физ. свойствах и цвете изделия т-ра С <230° не отражается. Для устранения жесткости, вызываемой С, последнюю предпочтительнее проводить перед отваркой ткани, но возможность этого зависит от степени чистоты ткани и характера шлихты и замасливателя. С применяют также для получения плиссе и складок на ткани. С швейных ниток проводят перед их крашением; корд при С вытягивают для уменьшения его удлинения. В отличие от найлона терилен можно подвергать С при действии пара низкого давления при высокой т-ре или кипящей воды. С при использовании пара высокого давления при высокой эффективности действия вызывает разрушение терилена. А. Р.

59425. Плюсовочно-роликовая красильная машина и ее применение. Эрикссон, Ландквист, Мельбин (The pad — roll dyeing system and its application. Eriksson C. O., Landquist N., Mellbin B.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 25, 877—881 (англ.)

Плюсовочно-роликовая машина служит для крашения ткани врасправку прямыми красителями. Машина состоит из плюсовки и красильной камеры, где происходит «прокрашивание» ткани. Валы внутри камеры сделаны из нержавеющей стали. Ткань плюсуют красильным р-ром при оптимальной для данного красителя или смеси красителей т-ре. Для быстрейшего обмена ванны, который происходит в течение 1—2 мин., пользуются плюсовкой с малым объемом корыта, снабженного съемным вытеснителем. Т-ра и уровень жидкости в корыте регулируются автоматически. Далее ткань проходит через компенсатор, регулирующий ее натяжение, в горизонтальную зону, где она нагревается до т-ры крашения ИК-лампами, расположенными по обе стороны ткани. Затем ткань проходит в красильную камеру с хорошей теплоизоляцией, где она свободно наматывается на вал большого диаметра. ИК-зону и камеру предварительно наполняют паром такой т-ры и влажности, чтобы ткань не подсыхала, и состояние жидкой фазы в ней не изменялось. Красильная камера монтирована на колесах и подвижна. Во время наматывания ткани камера сообщается с нагреваемой зоной, по окончании же наматывания камеру отъединяют, закрывают и отодвигают на другое место, где вращение вала продолжают с помощью небольшого мотора до тех пор, пока краситель не прокрасит ткань равномерно. Этот процесс продолжается обычно от 1 часа (для светлых оттенков) до 8 час. (для очень темных оттенков). К машине присоединяют другую камеру и т. д., благодаря чему получают практически непрерывный процесс крашения. По окончании «прокрашивания» ткани камеру подводят к сушилке или к машине для промывки или последующей обработки. Машина применима также для процессов подготовки ткани — расшлихтовки, отварки и отбелки, а также для крашения ацетатного волокна и найлона дисперсными красителями. Одна установка для крашения по новому методу с тремя сменными камерами по кол-ву выпускаемой продукции заменяет 30—40 красильных барок или 40—70 джиггеров, обеспечивая экономию в расходе: рабочей силы ~60—80%; пара ~50—80%; воды ~85—95%; красителей ~30%. См. РЖХим, 1956, 52220. О. С.

59426. Использование сушильных барабанов для сушки азотолированных хлопчатобумажных тканей. Наков (Използуване на цилиндровите сушилни за изсушаване нафтолирани памучни тъкани.

Н а к о в Л.), Лека промышленост, 1955, № 8, 35—38 (болг.)

Сушильные барабаны несколько экономичнее обычных воздушных сушилок, но использование их для сушки азотолированных тканей связано с рядом трудностей. Во избежание разложения азотола на ткани первые барабаны должны быть нагреты меньше последующих. Это требует наличия для каждого барабана отдельного вентиля и манометра. Поверхность барабанов должна быть очень чистой и гладкой, что требует тщательного ухода. При перебоях во вращении барабанов ткань перегревается и разрушается. Необходимо постоянное наблюдение за состоянием изолирующей обшивки и строгое соблюдение технологич. режима сушки. Кроме того, некоторые типы тканей нельзя сушить на барабанах. Все эти осложнения приводят к тому, что независимо от экономич. преимуществ сушку азотолированных тканей на сушильных барабанах проводят лишь в исключительных случаях. З. Б.

59427. Крашение шерсти при высоких температурах. К а у т и, Л е м и н, С а г а р (The dyeing of wool at high temperatures. C o u t i e G. A., L e m i n D. R., S a g a r H.), Canad. Text. J., 1955, **72**, № 20, 49—52; № 22, 59—63 (англ.)

Крашение шерсти при т-рах>100° значительно сокращает время крашения и дает возможность более широкого применения в смесях с шерстью высококачеств. синтетич. волокон, для окраски которых при обычных т-рах требуется длительное время. Проведенные опыты крашения камвольной пряжи на спец. фабричном оборудовании для крашения при высоких т-рах выявили влияние высоких т-р на сокращение времени крашения, на физ. свойства шерсти, прочность окраски. Установлено, что крашение при т-рах >100° для многих кислотных и кислотно-хромовых красителей не приемлемо в связи с их разрушением при этих условиях. Приведен список красителей, пригодных и не пригодных для крашения 1 час при 115°. Кислотно-хромовые красители в целом оказываются более чувствительными к высоким т-рам, чем кислотные. Во всех случаях прочность окраски к мокрым обработкам образцов, окрашенных при повышенных т-рах и при 100°, одинакова. Колич. измерения скорости распределения красителя в окрашиваемом материале показали заметное увеличение ее при повышенных т-рах. Физ. свойства пряжи значительно ухудшаются при ведении крашения при т-рах выше точки кипения в случаях применения сильнокислых или нейтр. ванн; при этом прочность пряжи в мокром состоянии характеризует в большей мере фактич. разрушение волокон, чем прочность в сухом виде. Рекомендуются следующие условия крашения, предупреждающие излишние повреждения шерсти: pH 3—6,5; т-ра не свыше 110°; 1 час. С. С.

59428. Крашение смесей шерсти с синтетическими волокнами. Г р а й м с (Dyeing wool — synthetics blends. G r i m e s H e n r y D.), Text. World, 1955, **105**, № 9M, 66—67 (англ.)

При крашении смешанных изделий из шерсти и синтетич. волокон применяют красители: для шерсти и найлона — кислотные, кислотно-хромовые, металлсодержащие; для шерсти и дакрона или акрилона или дайнела — дисперсные (для ацетатного волокна) совместно с реагентами, повышающими набухание волокон, и кислотные, кислотно-хромовые, металлсодержащие; для шерсти и орлона — спец. основные и кислотные, кислотно-хромовые, металлсодержащие; для шерсти и викары — спец. кислотные, кислотно-хромовые, металлсодержащие. А. М.

59429. Некоторые данные о крашении синтетических волокон. В ю р ц (Einige Beiträge zum Färber synthetischer Fasern. W ü r z A l b r e c h t), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 9, 926—931 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Крашение синтетич. волокон затрудняется вследствие их плотной структуры и малой доступности для красителей активных групп макромолекул волокна. Поэтому особое значение получает применение спец. интенсификаторов-носителей (*о*-фенилфенола и др.). Другой путь — крашение при т-ре>100°, обеспечивающее прокрашивание волокон в короткие промежутки времени. Для полиамидных волокон пользуются металлсодержащими (типа виолан-, артолан-, цибалан-, иргалан-, изолан-), а также кубовыми красителями; для полиэфирных и полиакрилнитрильных волокон — дисперсными целлитоновыми красителями. П. М.

59430. Основные положения и практика крашения полиэфирных волокон. Ф р ё л и х (Das Färben von Polyesterfasern: Grundlagen und Praxis. F r ö h l i c h H a n s G ü n t h e r), Z. ges. Textilind., 1954, **56**, № 17, 1066, 1068—1071 (нем.)

Известны 3 способа повышения скорости диффузии красителя в полиэфирные волокна (ПЭВ): применение в-в, повышающих набухание волокон, крашение при повышенной т-ре, образование красителя на волокне. В-вами, вызывающими набухание ПЭВ, являются: *м*-крезол, *о*- и *п*-фенилфенол, бензойная к-та, *п*- и *о*-оксидифенил. Крашение при высокой т-ре обеспечивает удовлетворительное выбирание красителя без применения в-в, способствующих набуханию, при хорошей прочности получаемых окрасок. Фирмой Дюпон предложен непрерывный «термозоль»— способ крашения ПЭВ, состоящий в плюсовании ткани р-ром красителя, сушке при 80°, фиксации при 170—190° (2 мин.), обработке мылом, промывке и сушке. Для образования красителя на волокне производится предварительная обработка ПЭВ низкомолекулярными нафтолами и ароматич. аминами с последующим одновременным диазотированием и сочетанием. Рекомендуется также для облегчения крашения обрабатывать ПЭВ H_2SO_4 (70—90%), HSO_3Cl или HNO_3 (30—78%) при 10—110°; насыщ. водн. р-ром $ZnCl_2$ (5 сек., 110—120°); насыщ. водн. р-ром LiBr (15 сек., 110—160°) и их смесями, а также предварительным нагреванием ПЭВ при 230—265°. Наиболее пригодны ацетатные красители, а для синего и черного цветов — нерастворимые азокрасители. Кубовые красители в виде щел. лейкоформы не обладают сродством к ПЭВ, но некоторое сродство проявляется при применении их в виде лейкокислот. В результате крашения при высокой т-ре несколько изменяются физ. свойства ПЭВ: для филаментарного волокна уменьшается прочность, увеличивается удлинение, получается некоторая усадка; для штапельного — повышается прочность и уменьшается удлинение. Выпущены спец. латацил- и артизилкрасители для ПЭВ. З. П.

59431. Симпозиум Общества красильщиков и колористов: 1) Современные достижения в крашении терилена. 2) Крашение целлюлозных и синтетических волокон при высокой температуре. 3) Крашение и отделка пряжи и ткани из триацетатного волокна. 4) Проблема повышения носкости штапельных тканей, подвергнутых обработке по снижению сминаемости. 5) Современная практика беления. 6) Беление найлона и смешанных тканей, содержащих найлон (SDC symposium: 1) Recent progress in dyeing «terylene» fibre. 2) High temperature dyeing of cellulosic and synthetic fibres. 3) Dyeing and finishing cellulose triacetate yarns and fabric, 4) High wear performance in rayon staple fabrics with crease-resist finisches, 5) Present day bleaching practice, 6) Bleaching nylon and nylon blends.—), Text. Manufacturer, 1955, **81**, № 971, 589—595, 600 (англ.)

Краткое содержание прочитанных докладов. В. Ш.

59432. Крашение силона сернистыми красителями. Райс, Безоушка (Aplikace sirných barviv na silon. Rais Jiri, Bezouška Žbyněk), Textil, 1954, 9, № 2, 48—50 (чеш.)

Окраски сернистыми красителями, не растворимыми в воде (НК) на силоновых (полиамидных) волокнах значительно уступают, а частично растворимыми в воде (РК) соответствуют и даже превосходят по интенсивности окраски, получаемые на хлопке. Эти красители проявляют отличную выравнивающую способность, но степень выбирания РК полнее, чем НК. Интенсивность окраски силона НК увеличивается с удлинением продолжительности крашения до 8—12 час., так как ассоциированные частицы красителя диффундируют в волокно медленно, при постепенном дезагрегировании. При применении же РК равновесие в процессе крашения устанавливается быстро. Так, интенсивность окраски, достигнутая за 40 мин., больше не изменяется; при 90—95° уже за 1 мин. достигается интенсивная и равномерная окраска. Введение электролитов увеличивает интенсивность окраски РК при некотором потускнении оттенков; на интенсивность же и оттенки окраски НК электролиты не влияют. С увеличением конц-ии НК растет интенсивность окраски, однако существенный результат в этой части достигается только при замене Na_2S гидросульфитом или ронгалитом, повышающими дисперсность красителей, повышении т-ры до 90—95° (в случае ронгалита) и снижении pH до 5. Были поставлены опыты перевода НК в РК путем хим. модифицирования. Прочность к стирке окрасок НК и РК примерно одинакова и не изменяется при упрочнении $K_2Cr_2O_7 + CuSO_4$; прочность к свету удовлетворительная. Л. П.

59433. Крашение полиакрилнитриловых и полихлорвиниловых волокон. Шёнефельд (Das Färben von Polyacrylnitril- und Polyvinylchloridfasern. Schönefeld Heinrich), Textil- und Faserstofftechnik, 1954, 4, № 5, 302—308 (нем.)

Найдены новые методы получения темных расцветок на полиакрилнитриловых и полихлорвиниловых волокнах при применении так называемых окисляющихся красителей, напр. карбоциклич. оснований, подвергаемых после предварительного протравления волокон окислению в диазиновые соединения. В таких же условиях могут быть использованы также так называемые пери красители, производные хромотроповой к-ты, оксинафтолсульфокислоты, натриевые соли лейкопроизводных кубовых красителей. Полученные результаты открывают пути дальнейшего развития и совершенствования новых методов. А. П.

59434. Ручная набивка хлопчатобумажных тканей. Куан Янь (手工棉布拔染印花. 匡衍), 染化, Жаньхуа, 1953, 9 (87), 13—14 (кит.)

Описываются способы получения восстановительной вытравки по прямым азокрасителям на хлопчатобумажной ткани. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 19059. К. Ч.

59435. Прямая печать кубовыми красителями по ронгалитно-поташному методу. I. Бернарди (Direktdruck mit Küpenfarbstoffen nach dem Rongalit C-Pottasche-Verfahren I. Bernardy Gustav), Melliand Textilber., 1955, 36, № 11, 1151—1159 (нем.)

Мерсеризующее действие едких щелочей на ткань привело к их замене в печатных красках на углекислые щелочи (I), почему в печати всеми кубовыми красителями (II) ронгалитно-поташный метод (РПМ) занял исключительное место. Наряду с ним применяется печать восстановленным красителем, использующая смесь ронгалита С (III) и гидросульфита, а также двухфазный метод печати (коллорезин-процесс), при котором на ткань наносят краситель, а затем после сушки пропускают ее через р-р восстановителя и щелочи. При печати II по ацетатному и синтетич. волокнам используют кислую среду, применяя вместо III формамидинсульфиновую к-ту (двуокись тиомочевины). При РПМ в состав печатной краски вводят: 1) краситель в должной степени дисперсности, 2) III, причем его избыток способен ухудшать некоторые окраски, 3) поташ (он более гигроскопичен и применяется, если запаривание ведется слегка перегретым паром) или сода (в случае насыщ. пара), 4) добавки (напр. супрафикс), улучшающие накрашивание теми II, для которых щелочность, создаваемая I, недостаточна, 5) гигроскопич. в-ва, улучшающие фиксацию II (глицерин, а также его заменители, супрафикс, мочевина, триэтаноламин, солюционная соль В, глюкоза, сорбит и т. д.), 6) иногда феноляты и нафтоляты для облегчения восстановления, 7) другие добавки (CH_2O, $Na_2B_4O_7$, Na_3PO_4, Zn-пыль или манринтен L и K для повышения прочности окрасок, масла для улучшения работы ракли, в-ва, предупреждающие образование пены, а также смачивающие в-ва, как некаль BX, 8) загустители, устойчивые к щелочам. В. Ш.

59436. Химические методы снижения способности к усадке целлюлозных текстильных изделий. Рюменс (Ein Beitrag zum Problem der chemischen krumpfechten Ausrüstung von Zellulosetextilien. Rümens W.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, 10, № 9, 455—456 (нем.)

Из механич. методов снижения усадки наибольшее значение имеет процесс санфоризации. Недостатком этих способов является неустойчивость достигаемого эффекта. Хим. способы снижения усадки основаны на обработке тканей CH_2O, глиоксалем, аминоальдегидными смолами или продуктами конденсации кетонов с CH_2O. Во всех случаях между макромолекулами целлюлозы образуются хим. поперечные связи. Образование при обработке целлюлозной ткани CH_2O коротких оксиметиленовых мостиков $-O-CH_2-O-$ приводит к снижению прочности ткани к истиранию. При обработке ткани обычными аминоальдегидными смолами, содержащими группы NH, и последующей отбелке хлором, легко образуются хлорамины, разрушающие ткань при хранении. Эти недостатки устранимы при использовании для образования «мостиков» соединений с длинной цепью или ароматич. напр., каурита 140, фиксаппрета CP, цезета S, кассурита MKF, лиофикса CH, а также производных уретана или алифатич. амидов карбоновых кислот. А. П.

59437. Специальные виды отделки текстильных изделий и оценка их эффективности. Поттер (Special finishes for textiles and their evaluation. Potter J. A.), Text. J. Australia, 1955, 30, № 7, 792, 794, 796 (англ.)

Ввиду того, что обработки синтетич. смолами придают изделиям жесткость, в Австралии предпочитают применять для снижения способности шерсти к усадке различные варианты хлорирования, в частности, с применением препарата «мелафикс CH» (на базе меламиноформальдегидной смолы). Препарат замедляет процесс хлорирования, обеспечивая достижение более равномерной обработки. Для снижения сминаемости изделий из гидратцеллюлозных волокон рекомендуются также мочевино-меламиноформальдегидные смолы. Наиболее удобно применять их в форме водорастворимых продуктов предварительной конденсации, выпускаемых под различными наименованиями (лайофикс PR, лайофикс CH, лайофикс A и др.). Для улучшения драпируемости рекомендуется применение таких термопластич. смол, как PVC (полиакриловая эмульсия), образующих очень тонкую пленку на поверхности волокон. Из числа препаратов, придающих изделиям во-

доупорность, наибольшее значение имеет фоботекс FT. П. М.

59438. **Обработки шерсти, снижающие способность к усадке. Бюлер** (Die Schrumpffechtausrüstung von Wolle. Bühler H. H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, 10, № 9, 469—477 (нем.)

Главной причиной усадки шерстяных изделий является их свойлачивание (С), связанное с упругостью шерсти и особыми свойствами ее чешуйчатого слоя. Для уменьшения С следует соблюдать определенные условия режимов технологич. процессов и стирки. Для этих же целей прибегают к воздействию на шерсть в части уменьшения ее упругости и снижения проявления чешуйчатости. Это достигается с помощью окислительных обработок (хлорирование, действие $NaClO_2$, $KMnO_4$), хим. модифицирования (щелочи, ферменты, образование новых поперечных связей между полипептидными цепями), маскирования чешуек (синтетич. смолы, каучук). При проведении подобных обработок следует учитывать необходимость максим. сохранения исходных ценных свойств шерсти. В. Ш.

59439. **Применение белков для снижения валкоспособности шерсти. I. Казеин. Джексон, Бакуэлл** (The application of proteins to wool to reduce felting. I. Casein. Jackson D. L. C., Backwell A. R. A.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 2, 244—254 (англ.)

Снижение валкоспособности шерсти достигается обработкой ее водн. дисперсией казеина с последующим задубливанием CH_2O (привес 4—5%). Устойчивость эффекта обработки к длительной промывке и к нагретым водн. р-рам к-ты зависит от величин pH, конц-ии электролита и т-ры применяемого для задубливания р-ра. Удовлетворительные результаты получают при задубливании в течение 6 час. в р-ре, содержащем 0,5% CH_2O и 5% Na_2SO_4 при 50—70° и pH 8,9. Применение этого р-ра без нагревания обеспечивает устойчивость достигаемого снижения валкоспособности лишь к длительной промывке; для придания же устойчивости к нагретому водн. р-ру к-ты требуется еще повторная обработка без нагревания р-ром CH_2O с повышенным содержанием электролита и к-ты. А. М.

59440. **Огнестойкость текстильных материалов, предназначенных для военных нужд. Мак-Куэйд** (Flame resistance of military textiles. McQuade Allan J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 22, P749—P751 (англ.)

Проведенные испытания хлопчатобумажных тканей, обработанных бромированным триаллилфосфатом (I), полученным по новому усовершенствованному методу, вновь подтвердили эффективность этого соединения, как в-ва, придающего огнестойкость. В параллельно проведенных работах по изысканию более дешевых продуктов были синтезированы и опробованы с положительными результатами: 1) эмульсия соединения, характеризуемого ф-лой $[(C_3H_5O)_3PO]_x CHBr_3$, получаемого при взаимодействии I с бромоформом в воде в присутствии эмульгатора, поливинилового спирта, $NaHCO_3$, персульфата калия; 2) сополимер триаллилфосфата и хлороформа — $[(C_3H_5O)_3PO]_xCHCl_3$, получаемый при взаимодействии I с хлороформом в присутствии перекиси бензоила и растворимый в органич. р-рителях; 3) смола THPC, получаемая при совместном применении хлористого [тетракис-(оксиметил)]-фосфония — $(OHCH_2)_4PCl$ и метилолмеламина, мочевины и триэтаноламина и применяемая из водн. среды; 4) препараты — фсрезины II, III и IV, являющиеся производными диаллилфосфата и обеспечивающие огнестойкость тканей, сохраняющуюся после 15 стирок. П. М.

59441. **Образование поперечных связей между цепными молекулами и современные методы отделки. I. Холл** (Molecular bonding. Modern aid to finishing processes. Part I. Hall A. J.), Fibres, 1955, 16, № 9, 305—311, 320 (англ.)

Для снижения сминаемости и способности к усадке целлюлозные волокна подвергают операции «сшивки» макромолекул путем образования между ними поперечных связей, применяя для этого формальдегид, аминоформальдегидные смолы, диметилолмочевину, тиомочевину и ряд бифункциональных соединений. Аналогичными методами можно вызвать и у шерсти образование новых или модифицирование природных поперечных связей. Разработан также метод создания цистиновых связей между цепями полиамидных волокон путем обработки CH_2O с последующим метилированием, затем тиомочевиной и HCl, потом KOH и, наконец, окисления образовавшихся SH-групп в цистиновые связи —S—S—. А. П.

59442. **Использование отходов на хлопчатобумажных фабриках. Нейтан** (Profitable use of waste materials in cotton mills. Nathan V. S.), Indian Text. J., 1954, 64, № 68, 763—764 (англ.)

К числу ценных продуктов, содержащихся в сточных водах текстильного произ-ва и могущих получить после рекуперации повторное использование, относятся, напр., жирные к-ты (отработанные моющие р-ры), поташ и шерстяной жир (р-ры шерстомоек), олово (р-ры, применявшиеся для утяжеления шелка), NaOH (р-ры после мерсеризации). А. М.

59443. **ROX-UG — способ получения отпечатков для изучения поверхности тканей (без их повреждения) и микроскопического и морфологического определения следов загрязнений на них. Реймут** (ROX-UG. Ein Beitrag zu Abdruckverfahren zwecks zerstörungsfreier Oberflächenprüfung, mikrochemischer und morphologischer Spurennachweisreaktionen. Reumuth H.), Melliand Textilber., 1955, 36, № 6, 533—539 (нем.)

Разработан способ получения негативных отпечатков поверхности тканей с помощью препаратов ROX I и II (р-ры целлулоида-камфоры в амил- и бутилацетате и ацетоне с определенным для разных волокон коэфф. преломления). Лучшие результаты дает смесь ROX I с клеящим в-вом «Uhu», отчего способ назван «ROX-UG» (G—ткань). На тщательно очищ. стеклянную пластинку выливают лак и тотчас же с помощью другой такой же пластинки разравнивают его длительное время, не допуская образования пузырьков. Толщину слоя регулируют, устанавливая для тканей с «высоким» профилем, напр. крепoвых, для сетей, сит и др., толщину в 1,2—3 *мм*, а для более «плоских» ~1—2 *мм*. Затем верхнюю пластинку удаляют и ждут некоторое определяемое опытом время до образования вязкой пленки. После этого образец ткани накладывают на горизонтально лежащее покрытое лаком стекло и равномерно слегка прижимают пальцами или грузом через стеклянную пластинку. Если не желают вырезать образец из проходящей на машине ткани, то свободно висящую ткань поддерживают снизу прочной стеклянной пластинкой, а сверху накладывают пластинку с нанесенным на нее лаком. Полученные негативные отпечатки исследуют под стереомикроскопом в проходящем свете при наклонном освещении и микрофотографируют. Таким образом определяют технологич. изменения поверхности тканей, напр. в процессах — варки, промывки, глажения, каландрирования, а также при носке. Для наблюдения более мелких деталей негатив осторожно покрывают глицерином или маслами (кедровым, гвоздичным) и сверху накладывают покровное стекло. При этом примеси выделяются резче, приобретая другой показатель преломления. Следы загрязнений — Fe^{3+}, белков, жиров, избыточного и непрочного к трению красителя, графита, моли, Са-мыл и солей, крови,

чернил и т. д., перешедшие на негатив, могут быть определены микрохим. цветными р-циями прямо под микроскопом. Применяя в качестве негативной пленки вместо лаков питательные в-ва, напр. желатину, можно обнаружить грибки и бактерии путем последующего их культивирования на отпечатках. О. С.

59444. **Химический метод определения содержания белковых искусственных волокон в смесях с шерстью. Друс** (A chemical method for the determination of protein rayons in mixtures with wool. Druce Edward), J. Text. Inst., 1955, 46, № 7, T512 — T520 (англ.)

Разработан новый метод определения содержания в смесях с шерстью искусств. белковых волокон (ардила, фибролана BX и викары), основанный на хим. модифицировании шерсти окислением 3%-ным водн. р-ром надуксусной к-ты с последующим растворением в нагретом 0,1 н. NaOH. Остаток белковых волокон определяется взвешиванием. В связи с частичным растворением в описанных условиях и искусств. белковых волокон следует определять заранее соответствующие показатели для входящего в состав смеси волокна и вносить поправочный коэфф. Проверка на специально приготовленных лабор., а также на производственных образцах подтвердила пригодность метода. А. М.

59445. **Качественное и количественное определение цистеина в шерсти посредством 1-фтор-2,4-динитробензола. Цубер, Трауман, Цан** (Nachweis und Bestimmung von Cystein in Wolle mit 1-Fluor-2.4-dinitrobenzol. Zuber Herbert, Traumann Klaus, Zahn Helmut), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 8, 457—462 (нем.)

Так как S-(2,4-динитрофенил)-цистеин не разрушается 6 н. HCl при 105° в течение 24 час. (см. РЖХим, 1955, 50258) и выдерживает хроматографирование, предложен следующий метод его определения, являющийся сложным, но более надежным, чем существующие. 1) Шерсть (I) динитрофенилируется, для чего 1 *г* I обрабатывают 1 *г* 1-фтор-2,4-динитробензола в присутствии 100 *мл* ацетатного буфера при pH 5,2 в течение 3 час. при 60°. Повторив обработку, I промывают 1/10 н. HCl при 20° 10—20 час. и экстрагируют ацетоном. 2) Динитрофенилированную шерсть (II) гидролизуют, для чего 200 *мг* II обрабатывают 2 *мл* 6 н. HCl при 105°, 15—20 час. и из ее р-ра (III) отфильтровывают выпавшие гуминовые в-ва. 3) Производят двумерное хроматографирование III на бумаге (вторичный бутанол + муравьиная к-та и 80%-ный фенол) или подвергают электрофорезу (см. РЖХим, 1955, 54786). Пятна идентифицируют с помощью УФ-лампы (максимум поглощения динитрофенилцистеина (IV) при 330 *мμ*. 4) Вырезанные пятна экстрагируют 0,03 н. HCl и р-р фотометрируют на УФ-спектрофотометре. 5) вносят поправки на потери IV в операциях, установленные контрольными опытами. Результаты расходятся с получаемыми колориметрически, но более надежны, так как последний метод определяет кроме цистеиновых SH-групп также цистеин-сульфонатные группы, а потому дает завышенные цифры. Содержание цистеина в натуральной I — 0,10%. Оно сильно меняется при различных обработках и при действии светопогоды. В. Ш.

59446. **Рефрактометрическое определение содержания жира в грязной шерсти. Ничке** (Die refraktometrische Bestimmung des Fettgehaltes in Rohwollen. Nitschke Gerd), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 12, 566—568 (нем.)

В дополнение к ранее описанному методу рефрактометрич. определения содержания жира в мытой шерсти (Faserforsch. und Textiltechnik, 1952, 3, 502; РЖХим, 1954, 42240) разработан аналогичный метод для грязной шерсти. Проведенные массовые сравнительные определения по новому методу (определение n^{22} на рефрактометре для р-ра, извлеченного из 10 *г* шерсти жира в 10 *мл* эф.) и по методу экстрагирования шерсти петр. эф. в аппарате Сокслета для образцов шерсти немецкой, австралийской, южно-американской, капской, советской, китайской позволили разработать соответствующую шкалу и установили, что метод дает результаты с отклонениями от фактич. содержания жира в пределах ±10% (максим. отклонения в отдельных случаях ±20%). Это делает новый метод вполне пригодным для целей приближенных определений в производственном технич. контроле. А. М.

59447. **Проект текстильного стандарта № 8, 1955. Метод определения водоупорности воздухопроницаемых тканей с помощью аппарата типа Бундесмана.**— (Tentative textile standard № 8, 1955. Method of test for water-repellency of fabrics permeable to air, using a Bundesmann-type apparatus.—), J. Text. Inst., 1955, 46, № 6, S51 — S56 (англ.)

По сравнению с ранее опубликованным текстом стандарта (J. Text. Inst., 1947, № 2) внесены следующие изменения: т-ра воды регулируется в пределах 18—22°, pH в пределах 6—8; скорость протекания воды в пределах 62—68 *мл/мин* в каждую чашку; вода, проникшая в чашку через образец, выливается до удаления образца; образцы взвешиваются в закрытых контейнерах. Кол-во сорбированной воды вычисляется по отношению к весу всего образца. В первой части стандарта описана методика, во второй— требования к аппаратуре. Л. Б.

59448. **Метод определения водоупорности воздухопроницаемых хлопчатобумажных тканей с применением аппарата типа Бундесмана. Лорд** (Method of testing water-repellency of cotton fabrics permeable of air, using a Bundesmann type apparatus. Lord J.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 6, S57 — S82 (англ.)

Уточненный метод определения водоупорности (см. пред. реф.) был проверен в 9 лабораториях на 7 аппаратах оригинального типа и 4 новых германских аппаратах. Испытывался образец пропитанного габардина. Всего выполнено 8 групп опытов — со сменой операторов, машин, вариацией способов удаления избыточной воды и т. д. Рассмотрены результаты выполненных определений и сделаны заключения о допустимых отклонениях определяемых величин поглощения и проникновения воды. Л. Б.

59449. **Исследование некоторых особенностей при определении водоупорности по Бундесману. Лорд** (An investigation of some arbitrary aspects of Bundesmann shower testing. Lord Joan), J. Text. Inst., 1955, 46, № 6, S83 — S100 (англ.)

Исследовано влияние следующих факторов на результаты определений: способа удаления избыточной воды из образцов после орошения; т-ры и pH воды; жесткости воды; длительности орошения и скорости истечения воды; длительности выдерживания образцов в лаборатории перед взвешиванием; колебаний веса капель; изменения конструкции отдельных деталей аппарата. Отмечено, что для повышения воспроизводимости результатов у разных аппаратов следует улучшить технич. подготовку последних, ввести устройство для механич. отжима образцов, стандартизовать условия орошения и улучшить отдельные детали аппарата. Описано устройство для механич. отжима испытуемых образцов. Л. Б.

59450 П. **Антистатические составы. Виталис** (Antistatic compositions. Vitalis Emil A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2717877, 13.09.55

Антистатические составы содержат: (I) антистатич. в-во, являющееся растворимой неорганич. солью, напр. $Mg(NO_3)_2$, которая обычно осаждается в форме отно-

сительно крупных кристаллов при улетучивании р-рителя и (II) соль, представляющую собой продукт присоединения бисульфита органич. или неорганич. основания и полиэфира. Полиэфир является продуктом конденсации (А) глицеринового эфира, напр. моно- или диглицерина (или их смесей) жирной к-ты, содержащей $\geqslant 8$ атомов С, с (В) продуктом этерификации (а) алифатич. диоксисоединения (алкиленгликоля, полиоксиалкиленгликоля) и (в) этиленового ненасыщ. дикарбонового соединения (этиленовой ненасыщ. дикарбоновой к-ты и ее ангидридов, у которых этиленовая группа находится в α-положении к карбонильной группе напр., малеинового ангидрида). Реагенты (А) и (В) применяются в молярных отношениях$\sim$2:1; (а) и (в)—1 : 2; (I) и(II) в весовых отношениях$\sim$5—97%:$\sim$95—3%. Пример: продукт присоединения $NaHSO_3$ к продукту конденсации глицерилмоностеарата и полипропиленгликоль — 1200-дималеата может быть применен в антистатич. составе, содержащем $Mg(NO_3)_2$. Дана рецептура получения продукта и состава. Составы применяются для антистатич. обработки вискозного и ацетатного волокна, винилона N, дакрона и орлона, а также неволокнистых материалов, напр. листов или пленок из виниловых смол, фотопленок из эфиров целлюлозы и т. д. О. С.

59451 П. Способ мерсеризации. Пирер (Verfahren zum Mercerisieren. Pierer Heinz). Пат. ФРГ 927872, 20.05.55

Патентуется применение при мерсеризации, наряду с фенолами, их гомологами или продуктами замещения, или щел. вытяжками из лигнина, р-ров, получаемых в результате обработки при повышенной т-ре выделяемого при гидролизе древесины лигнина фенолами, их гомологами или продуктами замещения. При этом достигается повышение смачиваемости и снижение стоимости сравнительно с получаемыми при обычно применяемых смачивающих в-вах. Пример: 100 ч. лигнина, получаемого при гидролизе древесины, обрабатывают 300 ч. крезола 2 часа при 75—80°; 10—20 ч. полученного темнокоричневого р-ра прибавляют к 1000 ч. 24%-ного р-ра NaOH. Применение такого р-ра обеспечивает быстрое пропитывание ткани и высокий эффект мерсеризации. Ю. В.

59452 П. Процесс крашения и отделки предметов одежды (Process for the dyeing and finishing of articles of clothing) [Etablissements A Emery and Co.]. Англ. пат. 702434, 13.01.53 [Dyer, 1954, **111**, № 3, 191 (англ.)]

Патентуется метод обработки изделий, требующих предварительного натягивания на формы (напр. из найлона), основанный на использовании спец. аппарата, в котором можно без перегрузки проводить последовательно операции отварки, крашения, промывки, аппретирования. При этом отпадает необходимость в предварительном процессе стабилизации, а также в ручных операциях, неизбежно возникающих при транспортировке и перегрузке между отдельными обработками, что устраняет ряд обычно появляющихся пороков изделий. Формы с изделиями располагаются на рамах, монтируемых на загрузочном приспособлении (2—3 рамы с 20—100 формами на каждой). Сам аппарат представляет собою герметически закрываемую цилиндрич. емкость из нержавеющей стали с приспособлениями: 1) для равномерного распределения р-ра, циркулирующего под действием расположенного сбоку насоса; 2) для залива и подачи питающего р-ра в нижнюю часть аппарата; 3) для нагревания острым и глухим паром; 4) для измерения внутреннего давления и т-ры; 5) для погружения внутрь малых образцов, позволяющих судить о ходе процесса; 6) для подачи жесткой и умягченной воды; 7) для присоединения к вакуум-насосу; 8) для просасывания воздуха или пара; 9) для наблюдений (в виде окошек). После проведения отварки, промывки, крашения можно удалить из изделий часть влаги с помощью отсоса и нагревания глухим паром. Л. С.

59453 П. Способ крашения полушерстяных тканей. Пирер (Verfahren zum Färben von Halbwolle. Pierer Heinz). Пат. ФРГ 928165, 26.05.55

Патентуется способ получения на полушерстяных тканях прочных к щел. обработкам окрасок, отличающийся добавкой в красильную ванну растворимых в щелочи, несульфированных высокомолекулярных производных лигнина. Для получения таких производных проводят, напр., обработку отходов процесса гидролиза древесины щел. р-рами или фенолом и спиртами, иногда добавляя в качестве катализатора к-ты (HCl). Пример: 1000 ч. лигнина (продукта гидролиза древесины) обрабатывают 2 часа при модуле ванны 1 : 10 5%-ным кипящим р-ром NaOH. Р-р отделяют от нерастворимого остатка и выпаривают до содержания 50—60% органич. в-в. При проводимом по обычному способу крашении полушерстяных тканей прямыми красителями вводят в красильную ванну 5 *г/л* полученного по вышеописанному способу продукта. Это позволяет получить окраски, отличающиеся более глубокими оттенками и более высокой прочностью к щел. обработкам. А. М.

59454 П. Способ повышения прочности окраски эфиров целлюлозы к отходящим газам (Verfahren zur Verbesserung der Abgasechtheit von gefärbten Celluloseestern und- äthern) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 925042, 10.03.55

Для повышения прочности окраски простых и сложных эфиров целлюлозы к отходящим газам (особенно при применении в крашении или печатании аминоантрахиноновых красителей) изделия обрабатывают дополнительно алифатич. нитрилами, содержащими в молекуле не менее одной основной группы. Эта обработка может быть также произведена до крашения или одновременно с крашением. Пример: 100 *г* ткани из ацетатного волокна окрашивают 1 час при 75° в 2 *л* р-ра, содержащего 2 *г* мелкодисперсного 1—4—5—8-тетраминоантрахинона с последующей обработкой 5 мин. при 25° эмульсией, содержащей 2 *г* этилениминопропионитрила в 1 *л* (модуль ванны — 1 : 20). Получаемая глубокая синяя окраска в отличие от аналогичной, не подвергнутой упрочняющей обработке, обнаруживает хорошую прочность к отходящим газам. А. П.

59455 П. Способ печатания текстильных изделий. Граулих, Бехт, Беккер, Зейберт (Verfahren zum Bedrucken von Faserstoffen. Graulich Wilhelm, Becht Benno, Becker Wilhelm, Seibert Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 930025, 7.07.55

Предлагается способ печатания и крашения текстильных изделий и бумаги при использовании пигментов, основанный на применении эмульсий сополимеров, одним из компонентов которых являются эфиры акриловой или метакриловой к-ты (стирол) или их смеси. Вторым компонентом сополимера может быть акрилонитрил, винилхлорид (бутадиен) или смесь этих мономеров, их гомологи или производные или ненасыщ. дивиниловые соединения. Дополнительным компонентом сополимера может быть 1,1-дихлорэтан. Кол-во второго компонента в сополимере $\leqslant 50\%$ всего продукта. Отличие этого способа состоит также в том, что нет необходимости добавочно вводить в-ва, предназначаемые для образования сетчатой структуры. Пример: растворяют 5 ч. Na-соли сульфированных высокомолекулярных насыщ. углеводородов в 130 ч. воды, в р-р добавляют 0,6 ч. Na-соли сульфиновой к-ты высокомолекулярных алканов и 2 *мл* 1 н. H_2SO_4. В этом

р-ре эмульгируют 30 ч. бутадиена и 70 ч. метилового эфира метакриловой к-ты. Полимеризацию проводят в автоклаве при 15°. Через 24 часа образуется «латекс» с 40%-ным содержанием полимера. Выход продукта 98%. Для приготовления печатной краски 40 ч. «латекса» растирают со смесью, состоящей из 15 ч. загустки из альгината (25 : 1000) и 12 ч. терпентинового масла, к которому предварительно в качестве эмульгатора добавлена диметиламиновая соль олеиновой к-ты. В состав печатной краски вводят 15 ч. 20%-ного синего прочного гелиокрасителя, добавляют воды до 100 ч. Получаемые яркие окраски отличаются прочностью к трению и стирке при сохранении мягкости изделий. С. З.

59456 П. **Нейтрализация кислотой при нагревании изделий, содержащих волокна из регенерированной целлюлозы, после обработки щелочными реагентами, вызывающими набухание. Бинер** (Hot acid neutralizaton of regenerated cellulose containing fabrics treated with alkaline swelling agents. Bener Christian). Пат. США 2682443, 29.06.54

Патентуется способ обработки текстильных изделий, содержащих значительные кол-ва волокон из регенерированной целлюлозы, основанный на их пропитке водн. 10—30%-ным р-ром NaOH для создания условий набухания. Затем, прежде чем начнется пергаментирование и придание жесткости гидратцеллюлозным волокнам, проводят обработку при 45—100° водн. 3—25%-ным р-ром к-ты до полной нейтр-ции всей свободной щелочи. После этого вымывают остатки к-ты для предупреждения ее разрушающего действия на целлюлозу. Н. А.

59457 П. **Способ обработки шерсти. Холл, Вуд** (Verfahren zur Behandlung von Wolle. Hall Archibald John, Wood Frederick Charles) [Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd]. Пат. ФРГ 932604, 5.09.55

Для снижения способности шерсти и изделий, содержащих шерсть, к свойлачиванию при стирке и промывке предлагается обработка р-ром или дисперсией щел. в-ва в органич. жидкости с содержанием $\leqslant 2\%$ воды с последующей промывкой водой и нейтр-цией к-той. В качестве щелочей применимы: гидроокись бензилтриметиламмония; гидразин; алкилаты металлов; амид натрия; металлопроизводные ацетоуксусного эфира, ацетона и метилэтилкетона; окиси, гидроокиси, перекиси Na и K. Из числа органич. р-рителей пригодны: алифатич. спирты (метиловый, этиловый, олеиловый); спирты с содержанием 3—8 атомов C (изопропиловый, бутиловый); ароматич. спирты (бензиловый, фенилэтиловый); гидроароматич. спирты (циклогексанол); метиловый, этиловый, бутиловый эфиры этиленгликоля; сложные эфиры (диэтилцитрат, этилацетат, амилацетат, бензилхлорид); кетоны (ацетон, метилэтилкетон); пиридин; четыреххлористый углерод; трихлорэтилен, бутадиен; изобутилен; бензин. Подвергаемая обработке шерсть должна содержать 12—18% влаги. Пример: 12,5 *г* шерстяной ткани обрабатывают 1 час при 20° р-ром 0,64 *г* NaOH в 100 *мл* *н*-бутилового спирта, отжимают, погружают в слабый р-р к-ты, промывают в воде и высушивают. Усадка по площади при последующей интенсивной промывке составляет 7% сравнительно с 34% для необработанного образца. А. М.

59458 П. **Обработка тканей для придания водоупорности. Коккетт, Эванс, Ланделс** (Treatment of materials to improve waterrepellency. Cockett S. R., Evans J. G., Landells G.) [Bradford Dyers Association, Ltd]. Англ. пат. 708821, 12.05.54 [Dyer, 1954, **112**, № 4, 283 (англ.)]

Патентуется способ придания текстильным изделиям водоупорности путем обработки кремнийорганич. соединениями совместно с соединениями титана, способными гидролизоваться или распадаться до окиси или гидрата окиси. Для обработки применяют смесь из 20—70% метилполисилоксана, имеющего 2—2,1 метильных радикала на 1 атом Si и вязкость при 25° 1000—100 000 *cст*, и 80—30% метилгидрополисилоксана, с содержанием 1,0—1,5 метильных радикала и 0,75—1,25 атомов H на 1 атом Si. Кремнийорганич. соединение наносят на изделие ранее, одновременно или после нанесения титанового соединения, причем оба соединения могут быть применены в виде паров или жидкостей, а также в виде р-ров или суспензий в органич. р-рителе или воде. Пример: шерстяной габардин пропитывают р-ром, содержащим 1,875 ч. смеси из 60% метилгидрополисилоксана и 40% диметилполисилоксана с вязкостью при 25° 12 500 *cст* и 0,125 ч. этилгексоата титана в 98 ч. бензина (т. кип. 130—180°), высушивают и прогревают 4 мин. при 140°. Н. А.

59459 П. **Способ придания водоустойчивой матовости блестящим текстильным материалам. Фрочер, Франке** (Varfahren zur waschechten Mattierung von glänzendem Textilmaterial. Frotscher Herbert, Franke Ernst). Пат. ГДР 6401, 5.02.54

Патентуется способ матирования текстильных изделий, основанный на том, что водн. р-ры катионных смол (I), получаемых конденсацией дициандиамида (II) и солей гуанилмочевины (III) с формальдегидом (IV), дают нерастворимые осадки с р-рами анионактивных в-в (V), таких как алкилсульфаты, продукты конденсации жирных к-т, алкилсульфонаты, арилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, сульфонаты масел, сульфокислоты сложных эфиров, алкилфосфаты, алкилпирофосфаты, продукты конденсации жирных к-т с белками и мыла. При сливании I с V образуется молочно-белая эмульсия, которой обрабатывают текстильный материал при 40—60° 30 мин., а затем сушат при возможно более высокой т-ре (80—120°). Для получения успешных результатов нужно иметь молекулярное соотношение II и III в пределах от 4 : 1 до 1 : 4 (лучше всего 3 : 1) и молекулярное соотношение суммы II+III и IV в пределах от 1 : 1 до 1 : 3 (лучше всего 1 : 1,5), а также иметь примесь электролитов в V не выше 25%. Вариантом способа является использование смол, получаемых из II и IV, так как при добавлении достаточного количества к-т они частично гидролизуют, давая III. При 2—5 *г/л* 50%-ной смолы получается хороший эффект матирования, устойчивого к стирке, при сохранении мягкости. При 10-кратном увеличении кол-ва смолы обработка сокращается до нескольких сек. и может быть проведена на плюсовке. В. Ш.

59460 П. **Способ обработки текстильных материалов** (Process for treating fibrous material) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 716952, 20.10.54 [Dyer, 1955, **113**, № 4, 299 (англ.)]

Патентуется способ обработки текстильных материалов, предусматривающий пропитку их водн. р-ром термореактивной смолы и создание условий конденсации при нагреве в присутствии кислого катализатора. Для образования последнего на борную к-ту в конц. водн. р-ре действуют бесцветной водорастворимой солью сильной одно- или двуосновной к-ты (с константой диссоциации $\geqslant 2{,}1 \cdot 10^{-4}$) и металла из I или II группы периодической системы с ат. весом не выше, чем для Ca. В этих условиях применяемый р-р приобретает стабильность и при обработке окрашенных изделий практически не наблюдается отрицательного влияния на прочность окраски к свету. Пример: ткань из штапельного гидратцеллюлозного волокна пропитывают р-ром с содержанием в 1 *л* 60 *г* 75%-ного водн. р-ра метилового эфира метилолмеламина, 12 *г* $CaCl_2$ (безводн.) и 12 *г* борной к-ты, отжимают до привеса в 70—100%, сушат и подвергают термич. обработке 5 мин.

при 140°. Усадка обработанной ткани при стирке составляет 5% по сравнению с 12% для исходного материала. Содержание в р-ре $CaCl_2$ и борной к-ты можно уменьшить до 6 *г/л* (для каждого компонента). П. Ч.

59461 П. Способ обработки тканей. Блис, Марш (Procédé de traitement des tissus et produits résultant de l'application de ce procédé. Blease Ronald A., Marsch John T.) [Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd]. Франц. пат. 1080456, 9.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 8, 653 (франц.)]

Для повышения прочности к истиранию одновременно с приданием несминаемости и малоусадочности изделия из целлюлозных или гидратцеллюлозных волокон обрабатывают р-рами продуктов частичной конденсации CH_2O с меламином или с мочевиной при соотношении (в молях) $> 3:1$ в первом случае $> 1,6:1$ во втором. В р-ры вводят кислый катализатор, напр. моноаммонийфосфат. После пропитки проводят высушивание в атмосфере с содержанием 20—50% сухого водяного пара. А. П.

59462 П. Изделия из найлона. Грехэм, Шапп (Nylon fabrics. Graham Boynton, Schupp Orion E., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 502318, 11.05.54

Для получения улучшенных изделий из ориентированных волокон найлона, имеющего в своем составе амидные группы, эти изделия обрабатывают CH_2O в присутствии нелетучего кислого катализатора, после того как произведена их стабилизация при т-ре нагрева, отклоняющейся от т-ры плавления найлона в пределах не свыше 25°. Пропитанные изделия нагревают при 100—250° до удаления влаги и затем в натянутом виде нагревают в атмосфере паров безводн. CH_2O при 100—250° до достижения содержания связанного CH_2O в найлоне 1,5% от его веса. Применяемый катализатор характеризуется значением pH насыщ. водн. р-ра < 3. О. С.

59463 П. Способ отделки волокон и изделий из линейных полиамидов. Мюллер, Шлак, Цецше (Verfahren zum Veredeln von Fasern und Flächengebilden aus linearen Polyamiden. Müller Fritz, Schlack Paul, Zetzsche Walter). Пат. ГДР 7133, 17.04.54

Патентуется способ отделки волокон, нитей и изделий из линейных полиамидов, придающей им эластичность, предусматривающий обработку их (иногда при постепенном повышении т-ры) р-рами или суспензиями ароматич. полиоксисоединений, содержащих > 2 окси-групп и имеющих т-ру плавления не ниже 80—100°, напр. дубителей (галлотаннинов), иногда в присутствии электролитов, особенно таких, которые устраняют возникновение электростатич. зарядов. Для лучшего скольжения волокон в процессах механич. обработки целесообразно добавление в ванну таких в-в, как олеилсернокислый Na, олеилтаурин Na, щел. соли сульфированных продуктов конденсации хлорированных парафиновых или ароматич. углеводородов. Выбираемость полиоксисоединений из р-ров или суспензий может быть увеличена добавлением в-в, вызывающих набухание волокон, напр. глицеринмонохлоргидрина, хлоральалкоголятов и др. Для лучшего фиксирования полифенолов может быть применена последующая обработка CH_2O или в-вами, легко отщепляющими CH_2O, а также соединениями металлов. В зависимости от требующегося эффекта обработку иногда проводят, применяя водн. р-ры дубителей в присутствии небольших кол-в в-в, осаждающих их и вызывающих образование окраски. Для соответствующих случаев может быть предусмотрена, наоборот, возможность последующего удаления нанесенных ароматич. полиоксисоединений путем обработки в щел. р-рах. Примеры: 1. Штапельное волокно из высокополимерного ε-капролактама толщиной 2 денье и длиной 40 *мм* обрабатывают при модуле ванны 1 : 50 водн. р-ром, содержащим в 1 *л* 4 *г* таннина, 7,5 *г* $MgCl_2$, 5 *г* олеилтаурина Na и 1 *г* щавелевой к-ты. Р-р при размешивании в течение 30 мин. доводят до кипения и кипятят еще 15 мин. После охлаждения р-ра до $\sim 50°$ волокно отжимают и сушат при 95—100°. Обработанное волокно обладает извитостью, крепостью и улучшенными прядильными свойствами. 2. Обработка указанным составом трикотажных изделий (при снижении расхода таннина на 30%) значительно улучшает их механич. свойства и повышает стабильность формы и размеров. О. С.

59464 П. Способ повышения сроков службы текстильных изделий и бумаги (Process for the durability of textiles and paper) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 717557, 27.10.54 [Dyer, 1955, 113, № 6, 448 (англ.)]

Патентуется способ пропитки текстильных изделий р-ром тиоцианата цинка с целью придания устойчивости к плесени и гниению. Тиоцианат цинка практически не ядовит для млекопитающих, не летуч, не имеет запаха и не оказывает неблагоприятного действия на окраску и прочность изделий. Возможно сочетание обработки с пропиткой, придающей водоупорность. З. П.

59465 П. Способ нанесения и закрепления мелких волоконец на поверхности текстильных изделий. Шварц, Гросс (Method of flocking textile fabric. Schwartz Samuel M., Gross Daniel) [Ververey Corp.]. Пат. США 2675330, 13.04.54

Отличается применением прерывного переменного электрич. поля высокого напряжения. Полотно ткани перемещается горизонтально между двумя расположенными на близком расстоянии горизонтальными, перемещающимися друг относительно друга электродами. Измельченные волокна в абс. сухом виде поступают на ткань из спец. емкости через верхний решетчатый электрод. Между электродами предусмотрены стеклянная пластина и воздушный зазор. На электроды подается переменное напряжение порядка 30—45 000 *в*, обусловливающее вертикальное положение приклеиваемых ворсинок. Через каждые 4 сек. переменный ток прерывается на 1 сек. Л. Б.

См. также: 57634, 59064, 59065, 59949, 60412, 60600

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

59466. Взрывчатые вещества, их строение и свойства. Эйде (Sprengstoffer og deres egenskapers sammenhang med kjemisk konstitusjon. Eide E. Hvoslef), Tekn. ukebl, 1955, 102, № 10, 201—208 (норв.)

Популярная статья. К. Т.

59467. Теоретическое изучение взрывчатых веществ и их практическое применение. Штеттбахер (Sprengstoffe und ihre Wirkung in Theorie und Praxis. Stettbacher Alfred) Explosivstoffe, 1955, 3, № 7, 94—101; № 8, 118—121 (нем.)

Описаны опыты взрывания несполна сдетонировавших, оставшихся в шпуре или выброшенных наружу динамитных патронов. Исследовалась зависимость между диаметром патрона и скоростью детонации, а также влияние на эту величину старения динамита (продолжительности хранения). Изучалось действие, производимое высокобризантными взрывчатыми в-вами (пентритом), обладающими постоянной скоростью детонации. Приведены результаты электровзрыва-

ния патронов с коротким временем замедления. Описаны явления сотрясения почвы, вызываемого взрывом, и исследовалась кинематика возникающих при этом волн, в частности вызываемых продольными колебаниями. Описан взрыв, вызванный детонацией авиабомбы весом в 500 *кг* при испытании ее в Гастентале 16.X—1952 (Швеция). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 8912. М. Ф.

59468. **Содержание энергии в порохах и взрывчатых веществах. Цвикки** (Energy content of propellants and of explosives. Zwicky F.), Experientia, 1954, **10**, № 8, 326—328 (англ.; рез. нем.)

Количество тепла (q_v), выделяемого обычными взрывчатыми в-вами и ракетными порохами, не превышает 3 *ккал/см³*. Это относится к тем соединениям, в состав которых входят только C, H, N и O. Так как продукты р-ции таких взрывчатых составов представляют собой газообразные соединения, то теплота сублимации первоначального твердого в-ва теряется, и значение величины q_v вследствие этого понижается. Этому способствует также сравнительно легкая диссоциируемость CO, CO_2 и H_2O при т-ре взрыва. Чтобы достигнуть больших значений q_v необходимо, чтобы в состав взрывчатого в-ва входили такие элементы, как Li, B, Mg, Al и Si, которые после детонации дают жидкие и твердые окислы и соединения. Поэтому такие системы, как $Fe_2O_3 + 2Al$, $8Al + 3KClO_4$ и т. п., дают q_v порядка 4—7 *ккал/см³*. В статье приведены значения q_v и q_m (*ккал/г*) для следующих взрывчатых в-в и смесей; C (аморф.) + O_2 (жид.), C (аморф.) + $2O_2$ (жид.), $2H_2$ (жид.) + O_2 (жид.), тротила, нитрометана, тетрила, гексогена, нитроглицерина, тена. М. Ф.

59469. **Исследование горения пороха в калориметрической бомбе. Зейц** (Untersuchung der Pulververbrennung in der geschlossenen Verbrennungsbombe. Seitz Georg), Explosivstoffe, 1955, **3**, № 11, 173—178; № 12, 201—206 (нем.)

Установлено, что при горении обычных современных колл. порохов поверхность горения их (за исключением случая горения при очень малых давлениях) с повышением скорости горения увеличивается. Эта скорость при определенном хим. составе пороха зависит только от давления, при котором начинается горение; т-ра и состав не реагирующих друг с другом газов, которые окружают порох, не играют при этом никакой роли. Показано, что на основе полученных Мюрауром результатов исследования в калориметрич. бомбе можно простым путем определить важные для баллистических расчетов константы: f (силу пороха), η (коволюм) и A (живость). М. Ф.

59470. **Детонационные свойства динамитов. Кумаган** (爆藥の特徵數の計算に就て. 熊谷泰), 九州鑛山學會誌, Кюсю кодзан гаккайси, J. Mining Inst. Kyushu, 1955, **23**, № 3, 63—68 (япон.; рез. англ.)

Термохимическими методами были рассчитаны детонационные свойства различных динамитов, их статич., гидродинамич. и термодинамич. характеристики. Высчитанная на основе полученных данных скорость детонации сравнивалась с экспериментально полученной величиной. Было пересмотрено приближенное ур-ние Дрекапфа, устанавливающее зависимость между давлением детонации, плотностью заряжения и скоростью детонации с точки зрения новых численных значений, полученных путем расчета, и дано для него более точное выражение. М. Ф.

59471. **Объемный потенциометрический метод определения содержания азота в нитратах и нитроцеллюлозах при помощи сульфата двувалентного железа. Строббе, Тейс** (Méthode de dosage des nitrates et des groupements nitriques des nitrocelluloses par volumétrie potentiométrique à l'aide de sulfate ferreux. Strobbe A., Theys V.), Explosifs, 1955, **8**, № 3, 104—107 (франц.)

Описан потенциометрич. метод титрования анализируемого образчика р-ром сульфата Fe^{2+}, основанный на р-ции: $NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O$. Метод отличается точностью (превышающей 0,5%), хорошей воспроизводимостью, простотой и быстротой выполнения и вполне может заменить нитрометрич. метод Лунге. Пригоден для анализа пентрита, нитроглицерина, тетрила и нитрогуанидина. М. Ф.

59472 К. **Химия и технология взрывчатых веществ. Часть 3. Урбанский** (Chemia i technologia materiałów wybuchowych. Cz. 3. Urbański Tadeusz. Warszawa, Wydawn. Min. Obrony Narod., 1955, 431, 1 nlb. s., il., 56.40 zł) (польск.)

59473 П. **Способ и установка для непрерывного получения триметилентринитрамина** (Procédé et installation pour la préparation continue de la triméthylène-trinitramine) [Poudreries Réunies de Belgique Soc. An.]. Франц. пат. 1071494, 1.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 2, 314 (франц.)]

Гексаметилентетрамин нитруют HNO_3 последовательно в несколько стадий при различных т-рах в отдельных нитраторах, соединенных друг с другом трубопроводами. Удаление отработанной к-ты производится одинаково как из обычных аппаратов, так и сдвоенных. Стабилизация производится последовательно в аппаратах — эмульгаторах, работающих при помощи сжатого воздуха, как с применением промежуточной сепарации, так и без нее. Применяемая для нитрования HNO_3 вводится в охлажденном состоянии. Гексаметилентетрамин поступает в одну или несколько зон нитрационного процесса. Я. К.

59474 П. **Медленногорящий порох для снаряжения ракет. Юлин** (Långsambrinnande krut huvudsakligen avsett för raketer. Juhlin H.) [Åkers Styckebrük]. Швед. пат. 148388, 4.01.55

Спрессовывают однородную смесь мелкоизмельченных составных частей, содержащую гуанидинпикрат, 30—70% нитрата натрия или какого-либо другого окислителя или их смесей, 5—25% цементатора и 1% смазывающего вещества. М. Ф.

59475 П. **Способ детонации взрывчатых веществ для получения взрыва с очень высокими температурой и давлением. Bacce** (Procédé de détonation simultanée de toute la surface d'un explosif permettant l'obtention de très hautes températures et de très hautes pressions. Basset J. F. E.). Франц. пат. 1033565, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2579 (нем.)]

Для одновременного детонирования составного заряда взрывчатого в-ва и для получения указанного взрыва взрывчатому в-ву (напр., гексогену, пентриту) придают форму полого сферического или цилиндрич. заряда или форму расположенных друг против друга двух полых зарядов. Их воспламеняют в присутствии какого-либо детонатора (напр., азидсвинцового) и светочувствительного газообразного (напр., гремучей смеси Cl_2 с H_2), жидкого или твердого в-ва или смеси таких в-в, источником света большой интенсивности (электрич. дугой, электрич. разрядной трубкой). Взрыв зарядов вызывает ядерные р-ции (напр., для этой цели в центре заряда помещают D или D_2O), а также служит для возникновения взрывов в половинных снарядах. М. Ф.

59476 П. **Химический воспламенитель. Вернер** (Chemischer Berührungszünder. Werner Maria). Пат. ФРГ 925636, 24.03.55

В качестве одного из компонентов двух в-в, реагирующих с выделением большого кол-ва тепла и образованием пламени, применяют бороорганич. соединения, напр. бортриэтиламмоний, а в качестве второго какую-либо твердую к-ту, содержащую кристаллизационную воду (напр., щавелевую) или хлоруксусную. Применять такого рода воспламенитель можно для зажигания сигар и папирос, а также воспламенения фитилей, зажигательных взрывчатых и осветительных составов. М. Ф.

59477 П. Воспламенительный состав. Клей, Салин (Igniter compositions. Clay Franklin B., Sahlin Richard A.) [Remington Arms Co., Inc.]. Пат. США 2709129, 24.05.55

Указанный состав для трассирующих снарядов содержит 75,0—81,0% перекиси стронция, по 3,9—4,1% перекисей бария и свинца, 6,0—8,0% резината кальция и 3,0—11,0% силиката кальция. М. Ф.

59478 П. Воспламенитель для электровзрывателя и выключатель для него с выдержкой времени. Шафлер-Глёсль (Zündanlage für auf elektrischem Wege ausgelöste Sprengzünder und Zündzeitschalter für eine solche Anlage. Schaffler-Glössl Konrad) [Schaffler & Co.]. Пат. ФРГ 934219, 13.10.55

Описано (с приведением схемы) устройство электровзрывателя мгновенного и замедленного действия. М. Ф.

59479 П. Воспламенительные составы и инициирующие взрывчатые вещества. Прнор (Zündsätze und Initialsprengstoffe. Prior Josef) [Dynamit-Actien-Ges., vormals Alfred Nobel and Co.]. Пат. ФРГ 922216, 10.01.55

Указанные составы и в-ва представляют собой комплексные соли тяжелых металлов с аминоспиртами (триэтаноламином) и кислотными остатками (ClO_4, SCN, BrO_3, N_3). Применяют их в смеси с окислителями, с другими комплексными солями или взрывчатыми в-вами. Для получения комплексной соли $[CuN(C_2H_4OH)_3CO]SCN$ к р-ру 14 *г* $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$ в 60 *мл* воды в присутствии 25 *г* триэтаноламина приливают р-р 7,5 *г* NH_4SCN в 50 *мл* воды. Аналогичным способом получается комплексная соль $[PbN(C_2H_4OH)_3PbO]\cdot ClO_4$. Оба эти соединения в смеси с окислителями и другими в-вами применяются для изготовления воспламенительных и ударных составов, быстрогорящих и зажигательных шнуров, и т. п. М. Ф.

См. также: 60600

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

59480. Стабилизирующие средства в фармации. Ван-Абби (Sequestering agents in pharmacy. Van Abbe N. J.), Chemist and Druggist, 1955, 163, № 3907, 39—40 (англ.)

Обсуждается возможность фармацевтич. применения этилендиаминтетрауксусной к-ты для стабилизации медикаментов (глюконата Са, адреналина, аскорбиновой к-ты, пенициллина, новокаина, апоморфина и др.). А. Т.

59481. Противотуберкулезные соединения. IV. Тиосемикарбазоны и подобные соединения. Нисимура (Antituberculous compounds. IV. Thiosemicarbazones and related compounds. Nishimura Tamio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, 27, № 9, 617—619 (англ.)

Тиосемикарбазон (I) α-бром-4-нитрокоричного альдегида (т. пл. 214°, разл.) in vitro активен против *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*; для получения соединения с повышенной биологич. активностью синтезирован семикарбазон (II) этого альдегида, т. пл. 223° (разл.) и гуанилгидразон (III), HCl-соль, т. пл. 265° (разл.), также II 1-(4-нитрофенил)-2-бром-1-бутен-3-она, т. пл. 229° (разл.) и HCl-III этого кетона, т. пл. 249—250° (разл.) II 4-нитрокоричного альдегида, т. пл. 232° (разл.) и HCl-III этого альдегида, т. пл. 238° (разл.); II 4-нитробензальацетона, т. пл. 235° (разл.) и HCl-III этого кетона, т. пл. 270° (разл.). Для сравнения их противотуберкулезной активности с таковой ранее полученных из винильных аналогов получены I 4-нитроацетофенона, т. пл. 240° (разл.), I аминоацетофенона, т. пл. 185° (разл.) и I 4-ацетамидоацетофенона, т. пл. 223,5° (разл.). Установлено, что конденсация ацетофенонов с тиосемикарбазидом протекает гладко при pH 3, 2, но не при pH 7. Помимо указанных выше и описанных в предыдущих работах автора соединений, синтезированы: α-бром-4-нитрокоричный альдегид, т. пл. 138—139°; ω-нитро-4-нитростирол, т. пл. 203—204° (разл.); 1-(4-нитрофенил)-4-нитро-1,3-бутадиен, т. пл. 200—201° (разл.), 1-(4-нитрофенил)-2-бром-4-нитро-1,3-бутадиен, т. пл. 182—182,5°. 4-ацетамидоацетофенон, т. пл. 169—170° и 4-нитроацетофенон, т. пл. 82—82,5°. Часть III см. РЖХим, 1954, 39457. Ю. В.

59482. Изыскания экономичного способа получения концентрата витамина А из жира печени рыб. I. Молекулярная перегонка обработанного жира. Хигаси, Симма, Кинумаки (天然ビタミン油よりビタミンA濃縮物を經濟的に製造する方法の研究. I 加工油の分子蒸溜. 東秀雄, 新間彌一郎, 衣巻豊輔), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, 20, № 4, 328—336 (япон.; рез. англ.)

Изучалась молекулярная перегонка рыбьего жира, состав и свойства которого менялись путем предварительной обработки натурального жира внутримолекулярной этерификацией или переэтерификацией (полной или частичной). Найдено, что, по сравнению с необработанным жиром, при дистилляции жира, обработанного первым способом, выход низкотемпературной фракции возрастает, а перегонка концентрата витамина А I несколько затрудняется, причем достигаемая степень конц-ии I ниже, чем в случае перегонки необработанного жира. При дистилляции жира, полностью переэтерифицированного метанолом, I, после отгонки большей части метиловых эфиров, остается в кубовом остатке, но степень конц-ии I гораздо ниже, чем в предыдущем примере, так как значительная часть содержащегося в натуральном жире эфира I превращается в соответствующий спирт и отгоняется вместе с метиловыми эфирами. В результате частичной переэтерификации жира метанолом 80—90% I остается в неизмененной форме эфира, а глицериды переэтерифицируются почти полностью, что достигается изменением кол-в катализатора (CH_3ONa), объем метанола и т-ры. Этот способ обработки жира дает возможность избегать отгонки I с фракцией метиловых эфиров и, одновременно, достигать более высокой конц-ии I, чем любым другим способом. О. Ч.

59483. Исследование препаратов из венгерской спорыньи. I. Содержание эрготоксина и эрготинина. Байер, Битнер (A magyar anyarozs preparatív vizsgálata. I. Ergotoxin- és ergotinintartalom. Bayer István, Bittner Emil), Vegyipari kut. int. közl., 1953, 1, 37—38 (венг.; рез. русс., нем.)

Среднее содержание алкалоидов полипептидного типа в дикорастущей в Венгрии спорынье за 1951 г. составило 0,775‰. Исследование состава алкалоидов показало, что более 60% из них относятся к группе эрготоксинов. Содержание эрготинина в приготовленной обычными методами смеси алкалоидов составляет 60% от содержания эрготоксина. Ю. В.

59484. Химический состав *Usnea Hirta* Hoffm. Рангасвами, Рао (Chemical components of *Usnea Hirta* Hoffm. Rangaswami S., Rao V. Subba), Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 7, 151—152 (англ.)

Последовательное экстрагирование встречающегося в Индии лишайника типа *Usnea Hirta* Hoffm. различными р-рителями показало, что он содержит 1,1% усниновой к-ты и 1,2% салациновой к-ты Н. С.

59485. Применение листьев грецкого ореха в качестве дубильного сырья для приготовления галеновых препаратов. Ольшевский (Zastosowanie liści orzecha włoskiego jako surowca garbnikowego w preparatyce galenowej. Olszewski Zenon), Farmacja polska, 1955, **11**, № 9, 208—210 (польск.)

В качестве сырья для получения галеновых препаратов использованы листья грецкого ореха с содержанием дубителя 12,47% и влажностью 8,5%. Для получения жидких экстрактов (бразильская фармакопея) лучшие результаты дает извлечение смесью спирта — глицерина и воды из 100 г сырья получают 100 г продукта, содержащего 13% дубителя. Для получения сухого экстракта применяют смесь спирта и воды с упаркой под вакуум в атмосфере CO_2 при т-ре 50°. Из 100 г сырья получают 20,5 г продукта с содержанием дубителя 43,4%. Я. Ш.

59486. Препараты пенициллина. Каппер (Preparations of penicillin. Capper K. R.), Practitioner, 1955, **174**, № 1039, 12—20 (англ.)

Перечень препаратов пенициллина, применяемых в Англии с указанием их торговых названий, состава, стабильности назначения и способов применения. Ю. В.

59487. Влияние нарушенной вентиляции на производство хлортетрациклина. Мателова, Мусилкова, Нечасек, Шмейкал (Vliv přeruševaného vzdušnění na produkci chlortetracyklinu. Matelová V., Musilková M., Nečasek J., Šmejkal F.), Preslia, 1955, **27**, № 1, 27—34 (чеш.; рез. русс., нем.)

59488. Инсулиновые препараты продленного действия. Падр (Depotni formy insulinu. Pádr Zdeněk), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 5, 255—258 (чеш.)

Обзор. Библ. 56 назв. К. Т.

59489. Применение некоторых имитационных душистых веществ для маскировки неприятного запаха лекарственных препаратов. IV. Изменение концентраций душистых веществ. Энтрекин, Беккер (The use of some imitation flavors for masking distasteful drugs. IV. Variations in concentrations of flavoring substances. Entrekin Durward Neal, Becker Charles H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 11, 693—697 (англ.)

В качестве в-ва с неприятным вкусом был взят хлоргидрат хинина (I). Исследовалось влияние конц-ий соли, к-ты и сахара на нормальные кол-ва сиропов, содержащих душистые в-ва (II), обычно применяемые для маскировки. Установлено, что удвоенная конц-ия II, повышенное содержание сахара, соответствующее составу обычного сиропа, прибавление соли к некоторым сиропам и избытка лимонной к-ты к другим, а также повышение вязкости р-ров, все это значительно способствует маскировке горького вкуса I. Как снятое, так и гомогенизированное молоко являются лучшими разбавителями, чем вода, для опытных р-ров, проверявшихся на вкус. Установлено, что гомогенизированное молоко дает лучшие результаты, чем снятое. Какао-сироп Фаркакопеи США в качестве II является самым лучшим средством маскировки горького вкуса I. Другие фармакопейные сиропы, вишневый и малиновый, и имитационные душистые сиропы — кокосового ореха, крем-сода, помадка из сахара и масла, и дикая вишня, по прибавлении к-ты, оказались обладающими высокой маскирующей активностью. Л. М.

59490. Растворяющие агенты при изготовлении сиропов. Суоффорд, Ноблс (Solubilizing agents for syrups. Swafford Wm. B., Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 4, 223—225 (англ.)

Твин 20 (полиоксиэтилен-сорбитан-монолаурат) оказался наиболее подходящим растворяющим в-вом при приготовлении сиропов, содержащих толуанский бальзам, апельсиновое масло и жидкий этиодиктионовый экстракт. Л. М.

59491. К технике получения инфузионных растворов, свободных от пирогенов. Ветцель, Абеле (Zur Technik der Herstellung von pyrogenfreien Infusionslösungen. Wetzel E., Abele H.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1954, **94**, № 52, 1279—1282 (нем.)

Предложены два прибора, приспособленные для быстрой фильтрации инфузов прозрачными и без пирогенов. Один из приборов работает под пониженным давлением (во избежание потерь при упаривании во время фильтрации горячих р-ров); второй прибор работает под повышенным давлением углекислоты. Для р-ров бикарбоната следует пользоваться только вторым прибором. Высокая производительность этих фильтрующих аппаратов достигается применением особым образом приготовленной окиси алюминия в комбинации с фильтром из иенского стекла. Л. М.

59492. Факторы, влияющие на выбор суспендирующих агентов в фармацевтической практике. Гердинг, Сперандио (Factors affecting the choice of suspending agents in pharmaceuticals. Gerding Paul W., Sperandio Glen J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 6, 356—359 (англ.)

Для получения суспензий нерастворимых лекарственных в-в чаще всего применяют водн. среду с суспендирующими агентами (С), как стабилизаторами. С должны быть совместимы с активными ингредиентами; для предохранения их от разложения микроорганизмами добавляются консерванты (C_6H_5COONa, производные *n*-оксибензойной к-ты, спирт или фэнол). Суспензии должны иметь приятный запах, вкус, быть удобными для применения и редисперсны (при взбалтывании). Осаждение из суспензий, растворенных в них солей или С может быть вызвано неправильным соотношением между водой и р-рителями, напр. спиртом, присутствием больших кол-в других растворимых в-в (напр., сахарный сироп может выделить из р-ра некоторые С), частичным испарением р-рителя, хранением при низких т-рах. Соли тяжелых металлов, таннины и другие в-ва могут осадить С и другие ингредиенты из суспензий; кипячение или замораживание могут привести к неисправным физ. и хим. изменениям. С распределены авторами на 4 группы: камеди (А) (трагакант, экстракт исландского мха, альгин и его производные, пектин), целлюлозы (Б) (метилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и другие), глины (В) (бентонит, Veegum колл. Mg-алюминиевый силикат), поверхностно-активные в-ва (Г) [моностеарат полиэтиленгликоля 400), Myrj 45 (стеарат полиоксиэтилена), Tween 65 (тристеарат полиоксиэтилена)]. Способы диспергирования I (получение среды)]. Для А! присыпают к воде при хорошем перемешивании, либо смачивают не набухающим, смешивающимся с водой р-рителем и затем добавляют к нему воду при перемешивании. Для Б метилцеллюлозы нагревают с водой до кипения, затем охлаждают до 10—20°, для карбоксиметилцеллюлоз см. А. Для В бентонит насыпают на поверхность горячей воды и оставляют для гидратации через ночь; Veegum медленно всыпают в воду с перемешиванием. Среды, образуемые «В», обладают тиксотропными

свойствами. Для ГI нагревают до 70° и немедленно добавляют к нему горячую (90°) воду при сильном перемешивании. Приведены названия отдельных членов всех групп, их состав, pH, при котором они стабильны, условия несовместимости, конц-ия в об. % и др. сведения. При получении значительных кол-в суспензий для правильного смешения ингредиентов рекомендуется применять гомогенизаторы или колл. мельницы. И. Г.

59493. Агенты, эмульгирующие воду в масле. VI. Сложные эфиры, синтезированные из производных холестерина. К а т а л и н, С и н с х е й м е р, У а р р е л л (Water-in-oil emulsifying agents. VI. Esters synthesized from cholesterol derivatives. C a t a l i n e E. L., S i n s h e i m e r J o s e p h E., W o r r e l l L e e), J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient. Ed., 1954, **43**, № 9, 558—561 (англ.)

Для выяснения зависимости усиления эмульгирующей способности р-ров холестерина в белом петролатуме от строения некоторых сложных эфиров холестерина синтезированы нормальные сложные эфиры 3 α-карбоксихолестена (I), 3α-оксиметил-Δ^5-холестена (II), сложные эфиры этого карбинола с норм. алифатич. к-тами, с 12-оксистеариновой к-той и 9,10-диоксистеариновой к-той (III — к-та). Приведен метод получения I из холестерилхлорида, Mg-органич. синтезом; т. пл. 262—264° (в запаянном капилляре). Для синтезированных эфиров I приведены (последовательно) остаток спирта, выход в %, т. пл.: CH_3, 81, 101,5—102,5°; C_2H_5, 81, 82—83°; *н*-C_3H_7, 51, 84,5—85,6°; *н*-C_4H_9, 53, 62—63°; *н*-C_5H_{11}, 40, 65 — 66°; *н*-C_6H_{13}, 47, 54,5 — 55,5°; *н*-C_7H_{15}, 63, 58—59°; *н*-C_8H_{17}, 51, 44—45°; *н*-C_9H_{19}, 60, 47—48°; *н*-$C_{10}H_{21}$, 50, 49—50°; *н*-$C_{11}H_{23}$, 53, 42—43°; *н*-$C_{12}H_{25}$, 67, 46,5—47,5°; *н*-$C_{14}H_{29}$, 80, 40,5—41,5°; *н*-$C_{16}H_{33}$, 82, 48—49°; *н*-$C_{18}H_{37}$, 61°, 57—58°. Получен II, т. пл. 129,5—130,5° (из сп.), и его эфиры; перечисляются исходная к-та, выход в %, т. пл.: уксусная, 83, 82—83°; масляная, 83, 66—67°; капроновая, 76, 45—46°; каприловая, 74, 49—50°; каприновая, 76, 51,5—52°; лауриновая, 86, 44—45°; миристиновая, 85, 41,5—43°; пальмитиновая, 77, 48,5—49,5°; стеариновая, 83, 56—57°; 12-оксистеариновая, 70, 60—61°; 9,10-диоксистеариновая, 56, 109—110°. И. Г.

59494. Агенты, эмульгирующие воду в масле. VII. Улучшенный метод оценки эмульгирующей эффективности. У а р р е л л, С и н с х е й м е р (Water-in-oil emulsifying agents. VII. An improved method of evaluating emulsifying efficiencies. W o r r e l l L e e, S i n s h e i m e r J o s e p h E.), J. Amer. Pharmac. Assoc., Scient., Ed., 1954, **43**, № 9, 562—569 (англ.)

Изучалась способность ранее синтезированных сложных эфиров 3α-карбокси-Δ^5-холестена (группа А), сложных эфиров 3α-оксиметил-Δ^5-холестена (группа Б) и стероидных сложных эфиров оксистеариновых кислот (группа В) усиливать эмульгирующее (воду) действие холестерина (I) в петролатуме. Найдено, что эффективность групп А и Б сходна с таковой у сложных эфиров I, а группа В менее активна, чем соответствующие эфиры стеариновой к-ты. Проведено сравнение эмульгирующей способности I, эпихолестерина, 3 α-оксиметил-Δ^5-холестена, 3 α-карбокси-Δ^5-холестена в петролатуме. И. Г.

59495. О смываемых мазях типа «масло в воде». 6. Изучение влияния различных факторов на потерю воды при открытом хранении смываемых мазей. М ю н ц е л ь, А м м а н (Beiträge zur Kenntnis der abwaschbaren —Fett in Wasser—Salben. 6. Mitteilung. Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Faktoren auf den Wasserverlust beim offenen Aufbewahren von abwaschbaren Salben. M ü n z e l K., A m m a n n R.), Pharmac. acta helv., 1954, **29**, № 11, 361—368 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Исследовано какие факторы способны задерживать испарение воды из мазей типа «масло в воде» при их хранении в негерметич. закрытой посуде. Установлено, что прибавление глицерина в 10—20%-ной конц-ии к мазям, содержащим 0,1 моль мыла, не может помешать испарению воды, потому что в этих разведениях гигроскопич. свойства глицерина еще не проявляются. То же самое относится к прибавлению 10—20% полиэтиленгликоля 300 или арлекса (р-ра сорбита). Увеличение кол-ва жирной фазы в процентном отношении вызывает снижение потери воды. Сообщение 5 см. РЖХим, 1956, 55895. Л. М.

59496. Новая смываемая мазевая основа. С о т, Л и (A new washable ointment base. S a u t e R. E., L e e C. O.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 1, 39—41 (англ.)

Приводится следующий состав указанной мазевой основы: амерхол CAB 20; глицерин моностеарат 10; цетиловый спирт 20; спермацет 10; спэн 20—10; твин 20—10; глицерин 12,5; дистилл. вода 100; предохраняющие (консервирующие) в-ва — сколько требуется. Амерхол CAB применяют вместо ланолина и лаурилсульфата Na. Л. М.

59497. Новые мазевые основы. К л е м (Nyere salvebaser. K l e m A r n e), Nord. med., 1955, **53**, № 4, 137—140 (норв.; рез. англ.)

Обзор теории и практики эмульсионных мазевых основ. Библ. 11 назв. О. М.

59498. Мазевые основы из полиглицериновых эфиров. Часть I — Полиглицерин и его эфиры. Б х и р у д, К а м а т х, К х о р а н а (Ointment bases from polyglycerol esters. Part I. Polyglycerol and its esters. B h i r u d S. D., K a m a t h N. R., K h o r a n a M. L.), Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 9—10, 189—196 (англ.)

Полиглицерины (I) получают нагреванием глицерина при т-ре выше 250° в присутствии щел. катализатора, напр. NaOH. За скоростью конденсации можно следить путем определения коэфф. рефракции реакционного р-ра, который имеет тенденцию стать постоянным. Полученные данным способом I представляют собой смеси линейных и циклич. диглицеринов с небольшим содержанием свободного глицерина. Стеараты I с низкой свободной кислотностью можно легко получить нагреванием I и стеариновой к-ты (II) при 250° в инертной атмосфере. В зависимости от кол-ва использованной для этерификации II получают продукты, которые могут быть применены как эмульгаторы для мазевых основ типа «вода в масле» «или масло в воде». Л. М.

59499. Идентификация и несовместимость полиэтиленгликолей. Н е й в а л ь д, А д а м с (Nachweis und Unverträglichkeiten von Polyäthylenglykolen. N e u w a l d F., A d a m s K.), Dtsch. Apoth-Ztg., 1954, **94**, № 51, 1258 (нем.)

Для индентификации полиэтиленгликолей (I) приводится методика, основанная на образовании диоксана, имеющего характерный запах, при перегонке I с конц. H_2SO_4. Эта р-ция позволяет простым способом идентифицировать I различной степени конденсации, а также эфиры I. В случае применения мазевых основ из I они оказались несовместимыми с иодом, дубильной к-той, фенолом и салициловой к-той. С сульфонамидами, хризаробином, ртутным преципитатом и салициловой к-той мазевые основы из I обесцвечиваются, но это не снижает активность мазей. Пенициллин быстро инактивируется под влиянием I; цигнолин — обесцвечивается. Л. М.

59500. Стабильность некоторых выделяющих хлор бактерицидных соединений в специальных мазевых

основах. Тауб, Харт, Кассимир (Stability of some bactericidal chlorine-liberating compounds in special ointment bases. Taub Abraham, Hart Fanchon, Kassimir Stanley), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 3, 178—181 (англ.)

Изучена стабильность трех выделяющих хлор в-в — дихлорамина Т, хлоразодина и трихлормеламина в четырех безводн. мазевых основах: белом петролатуме; минер. масле, загущенном полиэтиленом; силиконе № 7 — диметилполисилоксан, превращенный в гель с помощью SiO_2; галокарбе — полимеризованный хлортрифторэтилен с мол. в ≈ 900. Из испытанных антисептиков наилучшим оказался хлоразодин, сохранивший свою активность и показавший значительную задержку роста бактерий при испытании против *M. pyrogenes* var *aureus.*, *S. typhosa* и *E. Coli.* И. Г.

59501. **Модифицированная мазевая основа свинцового пластыря. Хадли** (A modified diachylon ointment base. Hadley Willard J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 1, 44—45 (англ.)

59502. **Анализ лекарственных веществ и химикатов электрофорезом на бумаге. I. Разделение и идентификация антипирина и его производных. Киносита, Морияма** (濾紙微量電氣泳動法による醫藥品の分析. 第1報. アンチピリン及びその誘導體の分離及び確認. 木下彌兵衞, 森山繁隆), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1032—1036 (япон.; рез. англ.)

Исследован электрофорез антипирина (I), аминопирина (II) и сульпирина (III) в зависимости от времени, т-ры и pH буферных р-ров в аппарате Тизелиуса, частично видоизмененном авторами. Установлена линейная зависимость дальности миграции от напряжения и времени и более сложная зависимость от т-ры; максимум миграции при pH 3—4; I и II мигрируют к катоду, III — к аноду. Предел точности определения при проявлении газообразным Br: 1 γ I и II и 2 γ III. Установлена возможность определения II, содержащего окклюдированный I в отношении 5000 : 1. Ю. В.

59503. **Улучшенный метод определения сурьмы в рвотном камне. Патхак, Уппадхаяя** (An improved method of estimation of antimony in potassium antimonyl tartrate. Pathak B., Uppadhayaya R. K.), Indian J. Pharmacy, 1955, **17**, № 9, 182—183 (англ.)

В процессе определения Sb в рвотном камне (I) перед титрованием р-ра I р-ром J добавляют $NaHCO_3$ причем через 2 мин. после прибавления начинается помутнение и выпадение осадка, приводящее к очень большим ошибкам в определении Sb. Предложено прибавлять к р-ру I HCl (к-ту), которую затем нейтрализуют $NaHCO_3$. Такой прием предотвращает образование осадка и позволяет титровать через 1 час после нейтр-ции без заметных ошибок в определении Sb в I. Ю. В.

59504. **Количественное определение примесей *м*-аминофенола в *п*-аминосалицилате Na. Мориз** (La détermination du taux de méta-aminophénol dans le PAS sodique par la méthode du Codex. Morise J.), Ann. pharmac. franç., 1955, **13**, № 5, 333—349 (франц.)

Проведена тщательная эксперим. проверка методов определения примесей *м*-аминофенола (I) в *п*-аминосалицилате Na (II), появляющихся в результате декарбоксилирования при хранении. Исследованы: (а) метод M. Sanz, основанный на растворении II в абс. метаноле, осаждении его эфиром и спектрофотометрич. или колориметрич. определении остающегося в метанольно-эфирном р-ре I, после азосочетания его с диазо-*п*-нитробензолом; этот метод наиболее точен, но непригоден для водн. р-ров II, (б) метод Французской Фармакопеи идентичен с методом (а); автор предлагает ввести некоторые изменения в эталон этого метода; (в) метод Pesez, основанный на обработке подкисленного р-ра II нитритом, разложении *п*-диазосалициловой к-ты с образованием β-резорциловой к-ты (III), азосочетании более устойчивого диазо-*м*-фенола с III и колориметрич. определении образовавшегося азокрасителя. Этот метод, более быстрый, простой и пригодный как для твердого Na-ПАСК, так и для его р-ров, надежен для определения примесей I выше 1% и, с меньшей, но достаточной точностью может применяться для образцов с примесью ниже 1%, если эталоном служит Na-ПАСК с примесью I, определенной в нем методом (а). Ю. В.

59505. **Реакции химической идентификации анестетика гостакаина. Хёйслер, Тер** (Reaktionen zum chemischen Nachweis von Hostacain, einem neuen Leitungsanästhetikum. Häußler A., Ther L.), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1955, **95**, № 37, 886—888 (нем.)

Указанный анестетик представляет собой хлоргидрат 2-метил-6-хлоранилид ω-*н*-бутиламиноуксусной к-ты (I), т. пл. 232°, фосфат т. пл. 127—128° и сравнительно с новокаином (II) обладает, при подкожных инъекциях, быстро наступающим и глубоко проникающим действием при незначительной токсичности (его разложение происходит в печени под действием пептидаз). Для качеств. определения I рекомендуется р-ция образования пикрата (т. пл. 157—158°; пикрат II, т. пл. 152—153°) или, для малых кол-в I, осаждение 10%-ным р-ром $K_4Fe(CN)_6$ с последующим микроскопич. исследованием осадка в поляризованном свете (отличие от II и других анестетиков). Для колич. определения I разработаны два способа: (а) к 5 *мл* водн. р-ра, содержащего 25—200 γ I, прибавляют в делительной воронке 5 *мл* ацетатного буферного р-ра (pH 4,6) и 3 *мл* 0,1% р-ра бромкрезолпурпура (III), экстрагируют 4 раза по 5 *мл* хлф, экстракты собирают в колбе на 25 *мл*, добавляют 1 *мл* щел. реактива (1 *мл* 15% р-ра NaOH, разб. CH_3OH до 100 *мл*) и добавляют хлф. до метки. Появляющееся устойчивое окрашивание измеряют колориметрически; (б) III заменяют 0,1%-ным р-ром тропеолина 00, в качестве проявителя применяют к-ту (1 *мл* конц. H_2SO_4 разб. CH_3OH до 100 *мл*). Приведены градуировочные кривые результатов измерений по способам (а) и (б), причем способ (б) дает более высокие градуировочные значения. Точность и воспроизводимость результатов обычные для колориметрич. метода. Для отличия от других анестетиков необходима предварительная качеств. проба. Оба способа пригодны также для определения I в крови, моче и пр. Ю. В.

59506. **Химический способ определения пенициллина. Токар, Шимоньи, Гал** (Új kémiai modszer penicillin meghatározására. Tokár Géza, Simonyi Istvan, Gál György), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 5, 146—149 (венг.; рез. нем.)

Реактив Фелинга восстанавливается пенициллином (I) с образованием NH_3; один из атомов N, содержащихся в молекуле I — атом N амида к-ты, количественно превращается в NH_3, который быстро определяется ацидиметрически. Метод пригоден для определения I в соли дибензилэтилендиамин-дипенициллина, а также в различных комбинациях I. Наиболее целесообразно определять NH_3 в перегонной установке Schulek и Vastagh. К I прибавляют смесь равных объемов р-ра 60 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1000 *мл* воды и р-ра 34 *г* NaOH и 100 *г* K, Na-тартрата в 1000 *мл* воды, кипятят, упаривают отгоняющийся NH_3 титрованной к-той и оттитровывают ее избыток. Ю. В.

59507. **Определение резерпина в фармацевтических препаратах. Бут** (Determination of reserpine in pharmaceutical preparations. Booth Roger E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 568—570 (англ.)

Метод основан на образовании растворимого в хлф. комплекса резерпина (I) с нерастворимым в хлф. бромфенол синим (II) (в молекулярном отношении II : I= =1 : 2). Метод позволяет также определять степень гидролиза I, протекающего при хранении препаратов, не защищенных от действия влаги. Для определения общего кол-ва I в каждую из 4 делительных воронок вносят 20 *мл* буферного р-ра (10,93 *г* безводн. Na_2HPO_4 и 10,98 *г* безводн. цитрата Na растворяют в воде, доводят до 1 *л*; рН р-ра 4,0) и 5 *мл* р-ра II (200 *мг* II растворяют в 30 *мл* воды, добавляют 6 *мл* 0,1 н. NaOH и доводят до 250 *мл*). В воронку 1 вводят 5 *мл* эликсира I (0,25 *мг* I) и 50 *мл* хлф., в воронку 2—50 *мл* хлф., в воронку 3—15 *мл* стандартного р-ра I (Р) (25 *мг* I растворяют в хлф. и разбавляют до 200 *мл*, 20 *мл* этого р-ра разбавляют хлф. до 200 *мл*; 1 *мл* р-ра содержит 0,0125 *мг* I) и 35 *мл* хлф., в воронку 4—25 *мл* Р и 25 *мл* хлф. Взбалтывают 3 мин., дают отстояться и отделяют слой хлф. Водн. слой воронки I повторно экстрагируют 50 *мл* хлф. Все 5 р-ров используют для определения поглощения наряду с чистым хлф. при 402 *мμ*; пользуясь результатами, наносят стандартную кривую и находят кол-во I, суммируя кол-ва, найденные в р-рах I и 5. Для определения процента гидролиза I к 5 *мл* × эликсира I прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра Na_2HPO_4 и экстрагируют немедленно 3 раза по 25,15 и 10 *мл* хлф., экстракты объединяют и доводят до 50 *мл*; повторно экстрагируют 2 раза и по 25 *мл* хлф. и доводят до 50 *мл*; в обоих экстрактах определяют I как указано выше. Вычисляют процент гидролизованного I по разности между общим и экстрагируемым кол-вом I в *мг/мл* × ×2×1000. Описана предварительная обработка таблеток, порошков и стерильных р-ров I для определения в них I. Присутствие барбитуратов, стероидов, органич. к-т и некоторых аминов не препятствует определению I; присутствие соединений четвертичного аммония, некоторых антигистаминов и органич. оснований искажает результаты анализа I, в этом случае необходимо предварительное удаление этих в-в или установление соотв. рН р-ров. Ю. В.

59508. **Определение Na-карбоксиметилцеллюлозы. Жальковский, Мейдер** (Determination of sodium carboxymethylcellulose. Szalkowski C. R., Mader W. J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 533—535 (англ.)

Предложен колич. метод определения Na-карбоксиметилцеллюлозы (I) в препаратах антибиотиков (К-пенициллина G, прокаин — пенициллина, сульфатов стрептомицина и дигидрострептомицина), содержащих цитрат Na, путем осаждения Cu — I и колориметрич. определения в присутствии 2,7-нафталиндиола (II). Метод позволяет производить 4 определения за 6—8 час. Навеску образца, содержащую 2—4 *мг* I, помещают в 250-*мл* стакан, снабженный мешалкой и электродами потенциометра, прибавляют 50 *мл* воды и размешивают до полного растворения, устанавливают 10%-ным р-ром HCl, рН р-ра 2,5, прибавляют 50 *мл* 1%-ного р-ра $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, прибавляют 3%-ный р-р NH_3 до рН 4,1, оставляют на 1 час, декантируют через фильтр, фильтруют, промывают водой, растворяют осадок на фильтре прибавлением 5 *мл* порций разб. H_2SO_4 (300 *мл* конц. H_2SO_4 и 500 *мл* воды), нагретой до 60°, фильтрат собирают в мерную колбу на 50 *мл* (достаточно 5 обработок), р-р охлаждают до 20° и добавляют разб. H_2SO_4 до метки; 2 *мл* р-ра переносят в трубки 2,5×20 *см*, в каждую прибавляют до 20 *мл* р-ра II (100 *мг* II растворяют в 200 *мл* конц. H_2SO_4 и оставляют стоять не менее 18 час. в темноте), закрывают пробкой и выдерживают 3 часа в кипящей водяной бане; охлаждают 5 мин. в ледяной бане, прибавляют 20 *мл* разб. H_2SO_4, перемешивают, оставляют на 30 мин. и определяют I в спектрофотометре, сравнивая с одновременно приготовленным образцом чистого в-ва. 100 *мг* чистой I (с той же степенью замещения, что и испытуемый образец) растворяют в 100 *мл* воды в колбе на 200 *мл*, прибавляют 6 *мл* конц. H_2SO_4, охлаждают до 20° и добавляют до метки разб. H_2SO_4. 1 *мл* содержит 0,5 *мг* I; 5 и 10 *мл* этого р-ра отмеривают в отдельные колбы на 50 *мл* и прибавляют до метки разб. H_2SO_4; 2 *мл* р-ра помещают в трубки, прибавляют 20 *мл* р-ра II и обрабатывают как указано выше. В 9 препаратах I найдено 98,5—102,2% исходной I. Ю. В.

59509. **Определение сердечных глюкозидов с помощью реактива, состоящего из хлорного железа, серной кислоты и ледяной уксусной кислоты. Таттье** (Détermination des glucosides cardiotoniques à l'aide d'un réactif composé de chlorure ferrique, d'acide sulfurique et d'acide acétique cristallisable. Tattje D. H. E.), Ann. pharmac. franc., 1954, **12**, № 4, 267—275 (франц.)

Установлено, что для колориметрич. определения дигитоксозы в глюкозиде можно пользоваться реактивом следующего состава: 1 *мл* 5%-ного водн. р-ра $FeCl_3$, 1,5 *мл* воды, 5 *мл* конц. H_2SO_4 и лед. CH_3COOH, добавленной до 100 *мл*. Л. М.

59510. **Краткая заметка о методе испытания препаратов Hyoscyamus, описанном в Британской Фармакопее. Ханда, Сингх** (A short note on the B. P. method of assay for hyoscyamus preparations. Handa K. L., Singh Tej), Indian J. Pharmacy, 1954, **16**, № 7, 154—155 (англ.)

В отличие от прежней методики нагревание остатков, после удаления хлороформа, производится при 100° до постоянного веса, чем обеспечивается полное удаление всех летучих алкалоидов, имеющихся в листьях *Hyoscyamus*, и точное определение процента нелетучих алкалоидов. Н. С.

59511. **Предложения по методам испытаний органических соединений, предположенных к включению в приложение к 6-му изданию Германской Фармакопеи. Баман, Цейле** (Vorschläge zur Gestaltung von Prüfungsvorschriften uber organische Verbindungen, die für die Aufnahme in den Nachtrag zum DAB. 6 in Frage kommen. Bamann E., Zeile K.), Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 12, 481—486 (нем.)

Предложены прописи испытаний для препаратов: миндальной к-ты, глюконата Ca, холинхлорида, холинбитартрата, холиндигидроцитрата, дихлоргидрата гистамина, метионина метилового, и пропилового эфиров *n*-оксибензойной к-ты, сорбита. Л. М.

59512. **Дополнение к Немецкой Фармакопее. Сообщение 3. Бём, Хорш** (Vorschläge zum Deutschen Arzneibuch. 3. Mitteilung. Boehm Theodor, Horsch Gertraude), Pharmaz. Zentralhalle, 1954, **93**, № 3, 92—96 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 23648. Сообщение 2 см. РЖХим, 1954, 11786

59513 Д. **Определение индивидуальных глюкозидов в семенах** *Strophantus kombe* Oliv. **Спейкерс** (Gedifferentieerde bepalig van glycosiden in het zaad van Strophanthus kombe (Oliv.). Spijkers J. B. F. Disp. Danmarks farmaceutiske Højskole, Utrecht, 1953), Dansk. tidsskr. farmaci, 1955, **29**, № 1, 12—13 (голл.)

59514 П. **Аппарат для смешивания газов при анестезии. Талли** (Anaesthetic apparatus. Talley H. A. E.). Англ. пат. 718080, 10.11.54

Цилиндр со сжатым газом соединен трубопроводом через 2 вентиля, регулирующие давление, с форсункой (Ф), выбрасывающей ток газа, вставленной в конич. патрубок (П), продолжающийся каналом (К), из которого выходит газовая смесь. Другой цилиндр с другим сжатым газом соединен через одну сторону диафрагмы вакуумного регулятора тока газа и через кран для регулирования давления с П; таким образом ток газа из второго цилиндра зависит от понижения давления в П, обусловленного током газа, выбрасываемым Ф. Другая сторона диафрагмы соединена трубопроводом с К. Приведена схема аппарата. Ю. В.

59515 П. Соединения, применяемые в терапии. Тилфорд, Ван-Кампен (Therapeutic composition. Tilford Charles Harmon, Van Campen Marcus George, Jr) [The Wm. S. Merrell Co.]. Пат. США 2685589, 3.08.54

Указанные соединения имеют общую ф-лу (I), где n — 1—4; NRR′ — диалкиламин, в котором алкилы содержат $\leqslant 3$ атомов C и циклич. радикалы, в которых RR′ означает алкиленовую цепь, содержащую $\leqslant 6$ атомов C, а R″ — 2-валентная группа ф-лы (C_mH_{2m}), где m — не более 4. Ю. В.

COO—R″—NRR′; $(CH_2)_n$—CH_2; S; I

59516 П. 2-аминогептан в качестве сосудосуживающего средства. Шонл, Рорман (2-aminoheptane as vasoconstrictor. Shonle Horace A., Rohrmann Ewald) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 500933, 23.03.54

В качестве сосудосуживающего препарата патентуется р-р 2-аминогептана или его соли в водн. р-ре, совместимом с слизистыми оболочками, напр., применяют 1—2%-ный р-р сульфата 2-аминогептана в водн. р-ре в-ва, обладающего терапевтич. действием. Ю. В.

59517 П. *Бис*-(аминоалкил)-дисульфиды, их соли и способ их получения. Моррисон, Андрюс (Bis-(aminoalkyl)-disulphides and salts thereof, and process for the manufacture of same. Morrison A. L., Andrews K. J. M.) [Roche-Products, Ltd]. Англ. пат. 690576, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 12, 7046 (англ.)]

Вещества, обладающие курареподобным действием общей ф-лы $[R'R''NC_{4-7}S]_2$ и $[R'R''R'''NC_{4-7}S]_2^+ X^{2-}$, где R′ и R″ — метил или этил, R‴ — алкил, предпочтительно метил или этил, C_{4-7} — бутиленовая, амиленовая, гексиленовая или гептиленовая группа, и x^{2-} — 2 иона галоида или 2 иона алкилсульфата. $(CH_3)_2N(CH_2)_4SH$ (**I**) получают следующим путем: янтарный ангидрид со спиртовым р-ром $(CH_3)_2NH$ образует $(CH_3)_2NCO(CH_2)_2COOH$, т. пл. 84—85° (из C_6H_6), выход 54%, которая с $LiAlH_4$ дает $(CH_3)_2N(CH_2)_4OH$ (**II**), т. кип. 80—81°/14 *мм*, выход 49%; **II** и $SOCl_2$ дает $(CH_3)_2N(CH_2)_4Cl \cdot HCl$ (**III**), т. пл. 112—115°, выход 65%, который с $CS(NH_2)_2$ образует S-(4-диметиламинобутил) изотиуроний-хлорид · HCl (**IV**), т. пл. 180—183° (из смеси сп. и этилацетата) выход 63%. **IV** с щелочью дает с выходом 64% **I**, т. кип. 84°/35 *мм*. **I** в водн. р-ре NaOH окисляют иодом в $[(CH_3)_2N(CH_2)_5S]_2$ (**V**), т. кип. 130°/0,02 *мм*, выход 70%, который с CH_3J дает дииодид **V**, бесцветные кристаллы, т. пл. 195—196° (из сп.). Ю. В.

59518 П. Производные иминодибензила (Derivatives of iminodibenzyl) [Geigy A.-G., J. R.]. Англ. пат. 701357, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 581—582 (англ.)]

Соединения N-(4,5-дигидроглиоксалинилметил) иминодибензила, обладающие хорошим противоалергич., а также анальгетич. действием, могут быть получены взаимодействием иминодибензила с эфирами 2-оксиметил-4,5-дигидроглиоксалина, предпочтительно в присутствии инертного р-рителя, напр. ароматич. углеводородов и связывающих к-ту в-в, напр. щел. карбоната. Реакционноспособный эфир является производным галоидоводородной, алкилсульфоновой или арилсульфоновой к-ты. Напр., 48 ч. иминодибензила и 26 ч. хлоргидрата 2-хлорметил-4,5-дигидроглиоксалина нагревают 6 час. при 135—140° и размешивании, продукт р-ции охлаждают до 100° и экстрагируют кипящей водой; после охлаждения льдом из р-ра выделяется хлоргидрат N-(4,5-дигидроглиоксалин-2-илметилиминодибензил), т. пл. 268—270°. Ю. В.

59519 П. Способ получения ацетильных производных цистамина (Procédé pour la production de dérivés acétylés de la cystamine) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1063936, 10.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 716 (франц.)]

Действуют ацетилирующими агентами на N-моноацетилцистамин. Ю. В.

59520 П. Пиримидины (Pyrimidines) [Nordmark Werke G. m. b. H.]. Австрал. пат. 161848, 25.03.55

Способ произ-ва 4-(*n*-аминобензолсульфонил)-аминопиримидина состоит в р-ции, в отсутствие воды, 1 моля 4-аминопиримидина по меньшей мере с 1,5 моля галоидангидрида бензолсульфокислоты, содержащего в пара-положении к сульфогруппе заместитель, который может быть превращен в NH_2-группу, в присутствии органич. р-рителя, не содержащего OH-групп, и не менее 1,5 моля реагента, связывающего к-ту [смесь $N(CH_3)_3$ и других (одного или больше) третичных аминов, способных связывать галоидоводороды]. От образовавшегося *бис*-(бензолсульфонил)-аминопиримидина отщепляют один бензолсульфонильный остаток и, до этого, одновременно, или после переводят заместитель в пара-положении в NH_2-группу. И. Г.

59521 П. Сульфапиримидины. Ямада (Sulfapyrimidines. Yamada Shunichi et al.) [Tanaba Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 4334, 2.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4729 (англ.)]

Смесь 5,8 *г* $CH_3CONHC_6H_4SO_2NHC(=NH)NH_2$(**I**) в 60 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *г* $CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2$ кипятят 4 часа при 100—120°, CH_3COOH удаляют в вакууме, к остатку прибавляют 10%-ный р-р NaOH, фильтруют, фильтрат нагревают 30 мин. на масляной бане, охлаждают и уксусной к-той осаждают 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-4-метилпиримидин (**II**), выход 3,9 *г*, т. пл. 229—232° (из сп.). Аналогично из 7 *г* **I** в 80 *мл* CH_3COOH и 4 *г* $CH_3COCH(CH_3)CH(OCH_3)_2$ получают 4,5-диметиловый аналог **II**, выход 60,3%, т. пл. 218—219°. И. Г.

59522 П. Способ получения четвертичных солей с активностью кураре. Готовый, Якоби, Кюснер (Verfahren zur Herstellung von curareähnlich wirkenden quaternären Salzen. Hotový Rudolf, Jacobi Ernst, Küssner Willi) [Emanuel Merck offene Handelsgesellschaft]. Пат. ФРГ 912221, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10301 (нем.)]

Белладонин (**I**), апоатропин (**II**), тропин (**III**) или псевдотропин вводят в р-цию с 0,5—1,0 молями (на каждый атом N) алкилирующего в-ва, напр. алкильных или арильных эфиров сильных неорганич. к-т, моногалогенидов алифатич. или ароматич. ряда. Напр., 3,2 *г* **I** и 25 *г* CH_3J в 300 *мл* эфира оставляют стоять длительное время при 20° и получают **I**-*бис*-иодметилат, $C_{36}H_{48}O_4N_2J_2 \cdot 0,5\ H_2O$, т. пл. 290° (из воды). **I**-*бис*-иодэтилат, $C_{38}H_{52}O_4N_2J_2$, т. пл. 286° (из смеси CH_3OH и этилацетата), получают нагреванием **I** с C_2H_5J в присутствии или отсутствие ксилола как разбавителя. **I**-монобромэтилат, т. пл. 243—244° (из сп.); **I**-*бис*-бромэтилат (**IV**), $C_{38}H_{52}O_4N_2Br_2 \cdot 4H_2O$, т. пл. 98—101° (из смеси воды с ацетоном); **I**-*бис*-иодизоамилат, т. пл. 234—236° (из CH_3OH); **I**-*бис*-хлорбензилат. Действием

$(CH_3O)_2SO_2$ на I получают I-*бис*-метосульфат, т. пл. 124—126°; II или III с C_2H_5Br дает IV. Ю. В.

59523 П. Препарат аскорбиновой кислоты. Мейс. (Ascorbic acid preparation. Maiese Michael R.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2721161, 18.10.55

Для поддержания высокой конц-ии аскорбиновой к-ты (I) в крови в течение длительного времени путем перорального применения I готовят р-р, не содержащий гидрофобных в-в и содержащий поверхностноактивные в-ва, напр. монолаурат, моноолеат, триолеат полиоксиэтиленсорбитана, пентаолеат полиоксиэтиленсорбита, тетраэтилдезоксиполиэтиленгликоль, алкиларилполиэтоксиэтанол и глицерин (для предотвращения гелеобразования и понижения вязкости р-ра), а также вкусовые и душистые в-ва; для наибольшей устойчивости р-р I устанавливают на pH 6,5—7. Пример: I 12,5 *г*; моноолеата полиоксиэтиленсорбитана 30 *г*; глицерина 20 *г*; лимонной к-ты 0,8 *г*; Na-сахарина 0,3 *г*; сахара 5,0 *г*; лимонного (апельсинного) масла 0,1 *мл*; бензоата Na 0,1 *г*; пропионата Na 0,1 *г*; NaOH до pH ~ 6,5 и воды до 100 *мл*. Приведена сводка клинич. опытов сравнительного применения водн. р-ров I и патентуемого препарата I на больных скорбутом, артритом и т. п. с различной резистентностью к I. Ю. В.

59524 П. Нафталиндисульфонат витамина B_1. Ито, Токутаке (Vitamin B_1 naphtalenedisulfonate. Ito Ko, Tokutake Kunio) [Sankyo Co.]. Япон. пат. 2847, 24.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4949 (англ.)]

Смешивают 3,4 *г* хлоргидрата витамина B_1 в 30 *мл*. воды и 3,4 *г* 1,5—$C_{10}H_6$ $(SO_3Na)_2$ в 30 *мл* воды. Выделенный продукт отделяют и сушат, выход 5,2 *г*, т. пл. 294° (разл.). И. Г.

59525 П. Препарат витамина B_{12}. Кули, Эллис, Петров (Preparation of vitamin B_{12}. Cooley G., Ellis B., Petrow V.) [British Drug Houses, Ltd]. Англ. пат. 701535, 30.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 585 (англ.)]

Витамин B_{12} *в* обрабатывают в водн. р-ре амином для получения биологически активного комплекса, который действием водн. цианида (водн. или безводн. HCN, водн. NaCN, KCN или NH_4CN), желательно в момент получения, превращают в витамин B_{12}. Напр., смесь 250 γ витамина B_{12} *в* и 1 *мл* 30%-ного водн. р-ра NH_2CH_3 выпаривают при обыкновенной т-ре и давлении над H_2SO_4. Образуется комплекс с амином (метиламинкобалихром), максимум абсорбции 5320, 5100 и 3570 (в водн. к-те при pH 3) и 5350, 5130 и 5380 A (в щел. р-ре при pH 10). Ю. В.

59526 П. Новые стероидные соединения и способ их получения. Уилкинсон, Уокер, Николс, Хамлет (Nouveaux composés stéroides et leur procédé de préparation. Wilkinson Peter A., Walker Thomas, Nicholls Ralph J., Hamlet John C.). Франц. пат. 1060430, 1.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 6, 1172 (франц.)

3β-Окси-22,23-дибром (или дихлор) — 7ε, 11α-дигидроэргостен-8(9) или их этерифицированные к-той в 3β-положении производные обрабатывают при т-ре между —20 и +60° органич. надкислотой в присутствии одного или нескольких р-рителей. Я. К.

59527 П. Производные циклопентанополигидрофенантрена и способ их получения (Cyclopentanopolyhydrophenanthrene compounds and methods of production thereof) [Syntex Soc. An.]. Англ. пат. 715884, 715939, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i612 — i613 (англ.)]

1-Метил-Δ^6-дегидроэстрогенные соединения, могущие содержать OR при $C_{(3)}$ (R — ацетокси- или пропионил) и CO-группу или CHOR′ при $C_{(17)}$ (R′ — остаток алифатич. к-ты не более чем с 6 атомами C или ароматич. к-ты) и $\Delta^{1,3,5(10),6}$-двойные связи, получают нагреванием соответствующих соединений, содержащих CO при $C_{(3)}$ и $\Delta^{2,4,6}$-двойные связи с $(CH_3CO)_2O$ или $(C_2H_5CO)_2O$ в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Нагреванием андростатриен-1,4,6-диона-3,17, *n*-толуолсульфокислоты и $(CH_3CO)_2O$ при 100° получают 1-метил-Δ^6-дегидроэстронацетат, $C_{25}H_{24}O_3$, выход 72%, т. пл. 152—153°, $[\alpha]^{20}D$ — 94° (в диоксане), $\lambda_{макс}$ 222 и 264 *мμ* (lg ε 4,44 и 3,93), гидролизующийся щелочью до 1-метил-Δ^6-дегидроэстрона, т. пл. 250—252°, $[\alpha]^{20}D$ — 87,7° (в хлф.), — 76,8° (в диоксане), $\lambda_{макс}$ 228, 268 и 306 *мμ* (lg ε 4,49, 3,90 и 3,28) Получены также следующие соединения: 1-метил-Δ^6-дегидроэстрадиол-3, 17-диацетат, $C_{23}H_{28}O_4$, т. пл. 116—117°, $[\alpha]^{20}D$ — 149° (в хлф.), $\lambda_{макс}$ 222 и 264 *мμ* (lg ε 4,46 и 3,96); 1-метил-Δ^6-дегидроэстрадиол-3,17, $C_{19}H_{24}O_2$, т. пл. 130—132°, $[\alpha]^{20}$ D — 124° (в хлф.), — 134° (в диоксане), $\lambda_{макс}$ 226 и 266*мμ* (lg ε 4,57 и 3,95) (3-монобензоат его, $C_{26}H_{28}O_3$, т. пл. 146 - 147,5°, $[\alpha]^{20}D$ — 123°); 1-метилэквиленинацетат, $C_{21}H_{22}O_3$, т. пл, 171—172,5°, $[\alpha]^{20}D$ + 113°; 1-метил-17-дигидроэквиленин-3,17-диацетат, т. пл. 136—137°, $[\alpha]^{20}D$ — 16° (в хлф.); 1-метил-17-дигидроэквиленин-17β, т. пл. 225 — 227°, $[\alpha]^{20}D$ + 33° (в диоксане) (пат. 715884). 1-метилэстрогенные соединения с OR при $C_{(3)}$ и CO или CHOR′ при $C_{(17)}$ (R — остаток уксусной или пропионовой к-ты) получают гидрированием в присутствии катализатора соответствующих 1-метил-Δ^6-дегидроэстрогенов. Р-р 1-метил-Δ^6-дегидроэстронацетата в этилацетате в присутствии 10%-ного Pd/C встряхивают с H_2 и получают 1-метилэстронацетат, $C_{21}H_{26}O_3$, т. пл. 157,5—158,5° $[\alpha]^{20}D$ + 224° (в хлф.), + 219° (в диоксане), $\lambda_{макс}$ 268 *мμ* (lg ε 2,52). Описаны также следующие соединения: 1-метилэстрон, $C_{19}H_{24}O_2$, т. пл. 250—252°, $[\alpha]^{20}D$ + 257° (в хлф); + 246° (в диоксане), $\lambda_{макс}$ 282 *мμ* (lg ε 3,26); 1-метилэстрадиол-3,17-диацетат, т. пл. 178 — 180°, $[\alpha]^{20}D$ + 111°; 1-метилэстрадиол, $C_{19}H_{26}O_2$, размягчается при 95°, т. пл. 110—116°, $[\alpha]^{20}D$ + 146°, $\lambda_{макс}$ 284 *мμ* (lg ε 3,28) (пат 715939). В. У.

59528 П. Способ получения веществ с антибиотическим, особенно противотуберкулезным действием. Хессе, Ренкхофф, Рудольф, Имхаузен (Verfahren zur Gwinnung von antibiotischen, insbesondere tuberculociden Stoffen. Hesse Erich, Rudolph Walter, Renokhoff Gustav, Imhausen Karl-Heinz) [Imhausen & Co. G. m. b. H., und Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ФРГ 892047, 5.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 8, 1785 (нем.)]

Вещества с антибиотич., особенно туберкулоцидными свойствами получают экстракцией в-вами, растворяющими липоиды выделений организмов, зараженных *Escherichia coli* (крови, мочи, фекалий), освобождением экстрактов от нерастворимых в-в, обработкой разб. р-рами щелочи, удалением нерастворимой части, подкислением щел. р-ра, экстрагированием эфиром и удалением последнего. Ю. В.

59529 П. Способ получения инъекционных препаратов пенициллина (Procédé d'obtention de préparations injectables de penicilline) [Lovens Kemiscke Fabrik Ved. A. Kongsted]. Франц. пат. 1055980, 23.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2731 (нем.)]

Препараты содержат растворенные в масле (арахидном, сезамовом) Al-соли жирных к-т (напр., Al-моно- или дистеарат) и суспензию эфира пенициллина или его соли (напр., иодгидрат β-диэтиламиноэтилового эфира бензилпенициллина). О. М.

59530 П. Способ приготовления водных суспензий прокаинпенициллина G и прокаина (Procédé de préparation de suspensions aqueuses de procaine penicilline G et de procaine) [Bristol Laboratories Inc.]. Франц. пат. 1060811, 6.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2731 (нем.)]

Устойчивая суспензия содержит 0,5—10% (преимущественно 2%) соединения прокаина (новокаина, пригодного для инъекций), 0,05—5% (преимущественно 0,5—2,5%) суспендирующего средства, напр. Na-соли карбоксиметилцеллюлозы и тонкоизмельченный прокаинпенициллин. А. Т.

59531 П. Препараты ауреомицина (Aureomycin preparations) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 150510, 2.04.53

Патентуется стабильный р-р ауреомицина, пригодный для инъекций, и способ его приготовления, заключающийся в растворении соли ауреомицина в буферном р-ре по крайней мере одной аминокислоты и частичной нейтр-ции р-ра до pH 7—9. См. также пат. США 2644782 РЖХим, 1954, 19079. О. М.

59532 П. Способ извлечения полезных веществ из растений. Ватари (紫威科植物より有効成分の抽出法. 亘弘), Япон. пат. 1299, 26.03.53

Листья, стебли и плоды *Bignoniaccae* (*Campsis chinesis*, *Catalpa ovata*) обрабатывают в кислой среде водой или с CH_3OH, настой подщелачивают, выделенный продукт обрабатывают р-ром HCl, р-р обрабатывают активированным углем, фильтруют, из фильтрата осаждают щелочью чисто белое в-во, промывают эфиром и растворяют в р-ре органич. или неорганич. к-ты; р-р концентрируют и получают кристаллич. соли в-в, применяемых для лечения нефрита и экземы. Ю. В.

59533 П. Способ получения жидкостей с ценными биологическими свойствами. Тома, Тьери (Process for the preparation of liquids having valuable biological properties. Thomas A. J. P. J., Thiery J. P.). Англ. пат. 719886, 8.12.54

Вытяжку из семян освобождают от взвешенных твердых частиц центрифугированием; фильтрат освобождают от белковой пены током газа с поверхности или пропусканием через жидкость фильтрованного воздуха, N_2, CO_2 или O_2; удаление пены можно осуществить действием пеногасителей. Жидкость, освобожденная от белков (по желанию может быть предварительно подвергнута фракционированному вымораживанию), стекает в котел, на дне которого помещен слой абсорбента полипептидов, напр. активированный уголь, обработку которым проводят до прекращения появления осадка при действии сульфосалициловой к-ты, после чего жидкость спускают в сборник. Перед разливом в ампулы жидкий препарат пропускают через бактериальный фильтр и устанавливают pH 7,0 добавлением буферов; стерилизацию проводят при 20°, напр. УФ-облучением. Стерильную жидкость можно высушивать лиофилизацией. Приложена схема аппаратуры. Ю. В.

59534 П. Лекарственный препарат бромированного белка высокой чистоты. Танака, Минато (Highly purified brominated protein medicinal. Tanaka Kentaro, Minato Akira). Япон. пат. 2747, 16.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6657 (англ.)]

К 100 *г* казеина в водн. $NaHCO_3$ при pH 7,6—8,2 и 5—6 *г* Mn_2O_3 прибавляют по каплям 15 *г* Br и нагревают 2—3 дня при 70° в отсутствие воздуха, прибавляют разб. HCl до pH 4,6—5,0, осадок фильтруют, растворяют в 10%-ной NaOH и подвергают р-р электродиализу для получения бромированного казеина, содержащего 5,5—8,0% связанного Br и 0,02% свободного Br. Ю. В.

59535 П. Препараты холина и инозита, содержащие поверхностноактивные вещества. Мейс (Choline and inositol preparation containing a surface-active agent. Maiese Michael R.) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2694664, 16.11.54

Терапевтические препараты для внутреннего употребления, состоящие из водн. р-ра инозита и холина в лечебных конц-иях и растворенного в нем поверхностноактивного в-ва, напр. эфира полиоксиэтиленсорбитана и высших жирных к-т, в кол-ве 10—40 *г* на 100 *мл* р-ра. Ю. В.

59536 П. Способ получения продуктов деполимеризации декстрана для фармацевтических целей. Лилленшёльд, Билленберг (Verfahren zur Herstellung von Dextranabbauprodukten für pharmazeutische Zwecke. Lillienskiold Montagne von, Willenberg Werner). Пат. ФРГ 936594, 15.12.55

Декстран (I) с мол. в. 10^4—4.10^5, особенно пригодный в р-рах для инъекций, получают ферментацией сахаров, осаждением сырого I спиртом и кислотным гидролизом I, причем высушенному и тонко размолотому сырому I дают сначала набухнуть в 1—10%-ной HCl (во избежание образования комков при гидролизе) и гидролизуют полученный гель при нагревании, после чего нейтрализованные продукты гидролиза (II) фракционируют: 1) путем прибавления спирта или ацетона (можно прибавлять к нагретым р-рам I с последующим охлаждением до 20°) и разделения на более легкие и более тяжелые жидкие фазы, 2) частичным осаждением II р-рителем при 20°, нагреванием до растворения, повторным охлаждением до 20° и центрифугированием, 3) после добавления спирта сначала грубо центрифугируют и полученную мутноватую легкую фазу пропускают через осветляющую центрифугу, 4) жидкую фазу, содержащую I нужного мол. веса, осаждают спиртом, растворяют в воде, из водн. р-ра удаляют ионообменивателем соли, обесцвечивают активированным углем, фильтруют и разливают в ампулы или сушат и 5) жидкую фазу, содержащую высокомолекулярные части, повторно подвергают кислотному гидролизу. 28 *кг* порошка сырого I размешивают со смесью 2,8 *л* 38%-ной HCl и 56 *л* воды; через 4 дня к образующемуся гелю прибавляют воду до общего объема 400 *л*, нагревают при размешивании до 80°, выдерживают 35 мин. при 80—83° (причем полностью исчезают комки) и нейтрализуют, получая р-р с относительной вязкостью (В) 17,1 при конц-ии 7,5%; деполимеризация I недостаточна для клинич. целей, поэтому продукт подвергают точно контролируемой дальнейшей деполимеризации с малыми потерями за счет образования низших полимеров. В другом примере, гидролиз I проводят при кипении в течение 5 мин., получая р-р с В 2,19 при конц-ии 2,56%; после отделения выпавших белков прибавляют спирт до помутнения при 70°, охлаждают и разделяют центрифугированием на конц. р-р с В 12 при конц-ии 6,06% и разб. спирт. р-р, из которого осаждают I с В 4,1 при конц-ии 5,84%. Ю. В.

59537 П. Способ получения активных антикоагулянтов (Procédé de préparation d'anticoagulants très efficaces) [Pomosin-Werke G. m. b. H.]. Франц. пат. 1056169, 24.02.54 [Prod. pharmac., 1954, **9**, № 8, 453 (франц.)]

Полигексаурониды с мол. в. >25 000 этерифицируют обычным способом хлорсульфоновой к-той; в качестве исходных в-в можно использовать пектин, альгиновую и гиалуроновые к-ты в отдельности или в смесях. Ю. В.

59538 П. Спермицидные вагинальные свечи. Уорд (Spermicidal vaginal suppositories. Ward Wil-

l i a m C.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Пат. США 2702779, 22.02.55

Спермицидные вагинальные свечи содержат в качестве основной части неионный, гидрофильный, быстро плавящийся при 37°, поверхностноактивный полиоксиэтиленовый воск с 4—20 оксиэтиленовыми группами

$$\left[\left(\begin{array}{l} CH_2CH_2O\text{—}C_6H_3(R)\text{—}C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3 \\ | \\ OCH_2CH_2N(CH_3)_2CH_2C_6H_5 \end{array}\right)^{+} Cl^{-}\right] H_2O \qquad I$$

и около 0,2% четвертичного аммониевого соединения общей ф-лы (I) (R — H или CH_3). В. У.

59539 П. Порошки для опыливания. Т е р м о н (Dusting powders. T h u r m o n F r a n c i s M.) [Rohm & Haas Co.]. Канад. пат. 503873, 22.06.54

Для указанной цели применяют тонкую дисперсию катионообменной смолы (содержащей в качестве активной группы карбоксил) в порошке, напр., тальке; дисперсия может содержать также антибиотич. лекарственный материал и часть указанной смолы в виде Cu-соли. Ю. В.

59540 П. Материал для пломбирования зубов. Д р е с л е р (Tooth fillings. D r e s s l e r A.). Англ. пат. 709063, 12.05.54

Смешивают $Ca(OH)_2$ с порошком сухого казеина, взятым в кол-ве до 50 вес.%; при получении $Ca(OH)_2$ обрабатывают CaO водн. р-ром, содержащим NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$. Смесь $Ca(OH)_2$ с хлоридами высушивают и прибавляют порошок казеина с расчетом на содержание в конечном продукте (в вес.%): 0,522 NaCl, 0,012 KCl, 0,012 $CaCl_2$ и 0,007 $MgCl_2$. Сухую смесь содержат в герметически запаянных склянках. Для пломбирования зубов сухую смесь размешивают с водой до образования пасты. Часть $Ca(OH)_2$ можно заменить эквимолекулярным кол-вом CaO, прибавляя последнюю к сухой смеси; нагревание смеси при прибавлении воды способствует образованию пасты. Ю. В.

См. также: Синтетич. соед. 57232, 57666, 57947, 57953, 58001, 58003, 58012, 58017, 58018, 58021, 58037, 58041, 58051—58054, 58071—58073, 58094, 58100, 58107, 58111, 58325, 58385, 60026, 60078; 16982Бх, 17745Бх, 17748Бх, 17751Бх, 17752Бх, 17754—17759Бх, 17761Бх, 17763Бх, 17764Бх, 17766Бх, 17769Бх, 17771Бх, 17774Бх, 17785Бх, 17789Бх, 17790Бх, 17791Бх. Природные в-ва 57676, 57703, 57971, 58128, 58148, 58173—58177, 58180—58182, 58186, 58203, 58212, 58221, 58384, 58482, 58497, 58498, 58499, 58501, 58507, 58508; 17014Бх, 17020Бх, 17251Бх, 17255Бх, 17311Бх, 17316Бх, 17319Бх, 17321Бх, 17322Бх, 17354Бх, 17355Бх, 17409—17412Бх, 17414Бх, 17584Бх, 17596Бх, 17613Бх, 17622Бх, 17636Бх, 17640Бх, 17662Бх, 17749Бх, 17750Бх, 17767Бх, 17770Бх, 17783Бх, 17807Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ АТЕРИАЛЫ

59541. Желтая вуаль на фотографических бумагах. П о л ь с т е р (Gelbschleier bei Photopapieren. P o l s t e r A l f r e d), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil 1, № 1—12, 239—242 (нем.)

Причинами образования желтой вуали на фотобумагах являются: 1) действие внешних факторов, напр. недостаточной чистоты воздуха при сушке фотобумаги (эта вуаль может быть установлена через 3—4 дня после ее полива); 2) применение желатины, склонной к образованию желтой вуали, вызываемой присутствием в желатине р-рителей галоидного серебра (вуаль может быть обнаружена непосредственно после полива); 3) влияние хранения, причем вуаль начинает образовываться с края листа в месте соприкосновения эмульсионного и баритового слоя. Для уменьшения желтой вуали автор применил 2-меркаптобензтиазол и 1-фенил-5-меркаптотетразол в кол-вах, соответственно, 0,3 *мг* и 0,2 *мг* на 1 *г* желатины. Описан способ применения этих в-в при обработке желатины. Результаты опытов показали, что при использовании для баритажа желатины, обработанной предложенным способом, не наблюдается неблагоприятного влияния на γ и светочувствительность и вместе с тем предупреждается возникновение желтой вуали. Приведены результаты сенситометрич. испытаний. К. М.

59542. Исследование раздельного выявления поверхностного и внутреннего скрытого изображения в хлоросеребряных эмульсиях путем обработки окислителями после экспонирования. О т о, С о в е н ь е (Essai de différentiation dans les émulsions au chlorure d'argent des images latentes superficielle et interne par un traitement oxydant intervenant après l'exposition. H o u t o t A n t o i n e, S a u v e n i e r H e n r i), Sci. et inds. photogr., 1955, **26**, № 10, 394 (франц.)

Описано применение метода отдельного проявления внутреннего и поверхностного скрытого изображения (СИ) путем окисления поверхностного СИ хромовой к-той с последующей обработкой поверхностным проявителем (напр., глицин без сульфита), в случае AgBr-эмульсий не дающее проявления зерен. В применении к AgCl-эмульсиям с размерами зерен 0,5—0,8 μ этот метод обеспечивает успех только в случае недодержек или нормальных экспозиций. При передержках даже обработка 10%-ным р-ром хромовой к-ты не снимает проявляемости в поверхностных проявителях. Авторы объясняют это относительно большой растворимостью AgCl, в результате чего обнажаются внутренние центры скрытого фотографич. изображения. Н. С.

59543. Исследование трехъядерных сенсибилизирующих красителей. III. Х и с и к и (Studies on the trinuclear sensitizing dyes. III. H i s h i k i G a s u s h i) 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst,. 1953, **29**, № 5—6, 526—532 (япон.); Abstrs. kagaku — kenkyo — jo hokoku, 1953, **23**, № 1, 44 (англ.)

Неоцианины (НЦ) — производные индоленина, содержащие 2—3 атома J в молекуле, получались с применением этилортоформиата (I) и монохлормалоновой (II) или монохлоруксусной (III) к-т вместо $(CH_3CO)_2O$, используемого обычно при синтезе НЦ. II при т-ре р-ции подвергается декарбоксилированию с образованием III и является более эффективной, чем III. Этилат тиа-НЦ, метилат и этилат окса-НЦ, полученные с I и III идентичны красителям, полученным по методу Kendall'a, в котором вместо I применяют $HC(SC_2H_5)_3$. Получены следующие красители: 1, 1′, 1″, 3, 3, 3′, 3′ 3″, 3″-нонаметилиндо-НЦ-трииодид, $C_{38}H_{43}N_3J_3$, т. пл. 247°, область сенсибилизации (ОС) 620—700 *мμ*, максимум сенсибилизации (МС) 675 *мμ*, $\lambda_{макс}$ 638 *мμ*; аналогичный дииодид, $C_{38}H_{43}N_3J_2$, т. пл. 236°, остальные свойства аналогичны; 3, 3′, 3″-триэтилтиа-НЦ-дииодид, т. пл. 237° (разл.), $\lambda_{макс}$ 605 *мμ*; 3, 3′, 3″-триэтилокса-НЦ, т. пл. 232° (разл.), ОС 500—640 *мμ*, МС 605 *мμ*, $\lambda_{макс}$ 562 *мμ*; аналогичный метилат, т. пл. 270° (разл.), ОС 500—660 *мμ*, МС 605 *мμ*, $\lambda_{макс}$ 560 *мμ*; β-нафтотиа-НЦ с применением I и $(CH_3CO)_2O$, т. пл. 191° (разл.), ОС 560—740 *мμ*, МС 705 *мμ*, $\lambda_{макс}$ 635 *мμ*. Часть II см. Repts Sci Research Inst. (Japan), 1952, **28**, 405—411. В. У.

59544. Повышение светочувствительности фотографических эмульсий. К ю и з и н ь е (L'aumento della sensibilita' delle emulsioni fotografiche. C u i -

s i n i e r A. H.), Progr. fotogr., 1955, 62, № 12, 525 (итал.)

Рекомендуются следующие проявители, повышающие светочувствительность фотографич. эмульсий: 1. Два готовых проявителя неодин (с синей и красной этикеткой), выпускаемые в жидком виде, во флаконах емк. 35 *мл* (на 0,5 *л* готового р-ра). 2. Проявитель пирокатехиновый; запасные р-ры: А) сульфита натрия безводн. 150 *г*, пирокатехина 34 *г*, воды до 1 *л*; Б) едкого натра 28 *г*, бромистого калия 2 *г*, воды до 1 *л*; рабочий р-р: воды 18 ч., А — 1 ч. и Б — 1 ч. 3. Проявитель метоловый; запасные р-ры: А) метола 6 *г*, сульфита натрия безводн. 60 *г*, воды до 1 *л*. Б) соды безводн. 50 *г*, бромистого калия 2 *г*, воды до 1 *л*; рабочий р-р; воды 2 ч., А — 1 ч., Б — 1 ч. 4) другие проявители — метоловый и метолопирогаллоловый. Указаны продолжительности проявления для кинопленок различной светочувствительности. К. М.

59545. Замечания об универсальном проявителе для цветных негативов и цветных отпечатков. Г о р д о н (Notes on the universal developer for colour negatives and colour prints. G o r d o n H.), Brit. J. Photogr., 1956, 103, № 4990, 2—3 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 44748.

59546. Изменение фотографических изображений. К ю и з и н ь е (L'altération des images photographiques. C u i s i n i e r A. H.), Photo-cinema, 1956, № 651, 16—17. (франц.)

Для увеличения срока сохраняемости серебряных изображений рекомендуется применять в качестве фиксажа 20—30%-ный р-р тиосульфата натрия для негативов и не крепче 20%-ного для позитивов, при фиксировании в двух р-рах; для разрушения тиосульфата рекомендован р-р: 3%-ного р-ра H_2O_2 125 *мл*, аммиака (3%-ного р-ра) 100 *мл*, KBr 1 *г*, воды до 1 *л*; промывают негативы 20 мин., позитивы (на бумаге) 30 мин., обрабатывают 5 мин. в указанном р-ре, снова промывают 10 мин. Приводятся также сведения о лакировке отпечатков. Вирирование изображений с превращением металлич. серебра в сернистое увеличивает сохраняемость вследствие того, что Ag_2S не изменяется под действием газов, содержащихся в воздухе. К. М.

59547. Призматический проявительный прибор для проявления в строго определенных условиях. К е м п н и (Prizmatsko razvijalo-uređaj za definirano razvijanje. K e m p n i K a r l o), Kemija u industrji, 1955, 4, № 10, F25 — F31 (хорв.; рез. нем.)

Приводятся сведения о применении фотографии в качестве колич. метода, о влиянии условий проявления (состава и т-ры проявителя, продолжительности и способа проявления), о способах проявления по Джонсу, Русселю и Бехману, по Девису и по стандартам — американскому ASA и английскому BSJ. Подробное описание сконструированного автором прибора, имеющего форму призмы, для проявления в строго определенных условиях. Закрепляют испытуемые образцы на держателях, а эти последние на гранях призмы; вставляют призму в цилиндрич. сосуд из черного поливинилхлорида, сосуд закрывают крышкой из того же материала и помещают в термостат; доводят проявитель до нужной т-ры, поднимают призму с образцами и заливают проявитель в сосуд; погружают призму с образцами в проявитель и одновременно пускают в ход сигнальные часы; призму с образцами вращают на 30° в одном и другом направлении рукой или посредством мотора. Можно вынимать образцы по одному, каждый по истечении нужного времени, или все вместе. Объем проявителя в сосуде 450—500 *мл*. Приводятся примеры применения прибора. К. М.

59548. Резкость контуров, зернистость, разрешающая способность. К л е й н (Konturenschärfe, Körnigkeit, Auflösungsvermögen. K l e i n E.), Photo-Technik und-Wirtsch., 1955, 6, № 12, 553—556 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматриваются 3 свойства проявленных изображений, взаимно связанные между собою; резкость контуров, зернистость и разрешающая способность. Излагается сущность явления зернистости и дается понятие о микрофотометрич. способе ее измерения. Более подробно рассматривается резкость контура края изображения. Не прибегая к математич. анализу, автор, исходя из микрофотометрич. кривой контура края изображения и характеристич. кривой почернения фотоматериала, строит кривую изменения экспозиции в зоне контура. Аналогичные построения применяются к изображению штриха и щели для определения кривых почернения, которыми воспроизводятся штрих и щель. Дается понятие о разрешающей способности фотографич. слоя и ее измерении. Выводы: разрешающая способность зависит от резкости контуров изображения и от зернистости; одна и та же разрешающая способность может быть получена в результате большой резкости при грубом зерне и малой резкости при мелком зерне; следовательно, два слоя с одинаковой разрешающей способностью могут давать очень различную резкость; для точной характеристики слоя знания его разрешающей способности недостаточно; необходимо знать также зернистость и резкость изображения. К. М.

59549. Схематический обзор пленок истменколор и способов проявления, печати и контратипирования с производственной точки зрения. Б е л е н (Étude schématique des films Eastman Color et problémes du developpement tirage et contretypage, vus sous l'angle industriel. B e l i n H.), Techn. cinematogr., 1955, 26, № 159, 313—316 (франц.)

В способе истменколор применяется комплект кинопленок четырех типов. Негативная пленка, тип 5248 (35 *мм*) имеет обычное строение: верхний слой синечувствительный (желтый краситель), средний зеленочувствительный (пурпурный), нижний красночувствительный (голубой). Светочувствительность 24° ASA для освещения 3200° K и 16° ASA для дневного света со светофильтром 85B. Слои средний и нижний содержат окрашенные (маскирующие) компоненты. Позитивная пленка, тип 5382 (35 *мм*) и 7382 (16 *мм*) отличается расположением слоев: нижний синечувствительный (желтый краситель), верхний зеленочувствительный (пурпурный), средний красночувствительный (голубой); этим достигается улучшение резкости цветного изображения. Светочувствительность пленки равна 1/10 светочувствительности обычной черно-белой позитивной пленки. Пленка для печати черно-белых отдельных промежуточных позитивов тип 5216 — черно-белая, панхроматическая; позитивы получают печатью с негатива через светофильтры синий, зеленый и красный. С черно-белых позитивов печатают контратип с применением тех же светофильтров в соответствии с зонами сенсибилизации слоев пленки 5245. Пленка для промежуточного негатива (контратипа) тип 5245 также содержит окрашенные (маскирующие) компоненты. Расположение слоев по зональной светочувствительности обычное, но компоненты расположены иначе: в верхнем слое пурпурная компонента, в среднем — голубая и в нижнем слое желтая компонента. Обработка пленок 5248, 5245 и 5382 состоит из цветного проявления, отбеливания, фиксирования, промывки и сушки, с промежуточными промываниями; перед сушкой проводится стабилизирующая обработка. Необходимые условия проявления: хорошее перемешивание и циркуляция проявителя, поддержание постоянства т-ры и скорости движения пленки. Обязательно проведение хим. и сенситометрич. контроля; приводятся подробности методики контроля работы проявочных машин. К. М.

59550. Новейшие достижения фотографии. Б е й н с (Recent advances in photography. B a i n e s H.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, Nov., 554—564 (англ.)

Дается описание новейших достижений фотографии: 1) применение фотографии для военных целей во время второй мировой войны и в послевоенный период; 2) новые способы размножения документов с применением фотографич. бумаг, обрабатываемых при слабом дневном освещении; 3) процессы с диффузионным переносом (быстрое получение изображений по способу Ланда); 4) ксерография; 5) термография; 6) усовершенствование различных фотоматериалов — пластинок для ядерной физики, фотографич. бумаг с повышенной максим. плотностью и повышенным отражением света; 7) достижения в области быстрых методов обработки снимков для целей телевидения и др.; 8) применение «инфекционного» проявления для получения очень высокого контраста; 9) новейшие способы получения цветных отпечатков; 10) усовершенствования в области рентгенографии (материалы, способы обработки, микрорентгенография). К. М.

59551 П. Получение водорастворимых пленок, прочно склеенных с поверхностью пленок из триэфиров целлюлозы с жирными кислотами. Т и н и у с (Verfahren zur Erzielung der Hafttestigkeit von Schichten wasserlöslicher Filmbildner auf Schichten aus Cellulosetrifettsäureestern. T h i n i u s K u r t). Пат. ГДР 5312, 23.09.54

Для получения на поверхности пленок из триэфиров целлюлозы, в частности триацетатов целлюлозы, прочно склеенных пленок из водорастворимых полимеров (метилцеллюлоза, поливиниловый сп., пектиновые в-ва) на эфироцеллюлозную пленку наносят водн. р-р пленкообразующего в-ва и водн. эмульсию клеящего в-ва, напр., эмульсию полимеров эфиров акриловой к-ты или сополимеров акриловых эфиров с стиролом или винилхлоридом и простым виниловым эфиром. Содержание акрилового или простого винилового эфира в сополимере должно быть не менее 40%. Пример: на триацетатную пленку наносят 10%-ную водн. эмульсию полимера этилового эфира акриловой к-ты. После сушки получается прозрачная пленка, прочно удерживаемая на поверхности эфироцеллюлозной пленки. На эту пленку наносят слой светочувствительной эмульсии, который также прочно склеивается с поверхностью эфироцеллюлозной пленки. А. П.

59552 П. Способ нанесения защитного покрытия на фотографические слои. О т т, Ф е р м а ц и н, В а г н е р - М а с с (Verfahren zur Schutzbeschichtung photographischer Bildschichten. O t t W a l t e r, F e r m a z i n W a l t e r, W a g n e r - M a a s s W a l t e r). Пат. ФРГ 923637, 17.02.55

Патентуется усовершенствование способа нанесения защитного покрытия на фотографич. слои по пат. ФРГ 896295 (См. РЖХим, 1955, 47397). Недостатком этого способа, при котором на влажный фотографич. слой наносят водно-ацетоновый р-р (I) частично гидролизованного щелочью эфира целлюлозы, содержащий меньше воды, чем требуется для прозрачности р-ра, является то, что фотографич. слой должен содержать строго соответствующее кол-во воды во избежание помутнения лакового покрытия. Для того, чтобы при различном содержании воды получать прозрачное защитное покрытие, предлагается вводить в I в любой момент до его применения частично или полностью гидролизованный поливинилацетат в кол-ве от 2 до 20% от веса эфира целлюлозы. С. Б.

59553 П. Способ получения цианиновых красителей. Л а р и в е, К о л л е (Process of making cyanine dyes and certain products. L a r i v é H e n r i, C o l l e t P i e r r e) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2708669, 17.05.55

Цианиновые красители получают конденсацией в-в общих ф-л $\bar{X}(R)\,{}^{+}N = C(Z) - SO_3R'$ (I) или $R^{+}N = C(Z_1) - SO_3^{-}$ с в-вами общих ф-л $\bar{X}R^{+}N(= CH - CH)_{n-1} = C(Z_2) - CH_3$ и $RN - C(Z_3)(C_2H_5) - CH_2 - C = {}^{+}N(Z_3)(R)\bar{X}$ (II) или $CH_2 - C(Z_2) = O$ (R и R′ — алкил; Z — атомы, замыкающие бензотиазольный или нафтотиазольный цикл; Z_1 — атомы, замыкающие пиридиновый или хинолиновый цикл; Z_2 — атомы для замыкания 5- или 6-членного гетероцикла; Z_3 — Z или атомы, замыкающие бензселеназольный цикл; n — 1 или 2; X — анион. При конденсации в-в I с II образуются 3-ядерные красители общей ф-лы $RN - C(Z_3)(C_2H_5) - C(- C = \overset{+}{N}(Z)(R)x) = C - N(Z_3)R$ В. У.

59554 П. Симметричные карбоцианиновые красители (Symmetrical carbocyanine dyes) [Kodak (A/Asia) Pty. Ltd]. Австрал. пат. 165558, 27.10.55

Патентуется симметричный карбоцианиновый краситель общей ф-лы

$(Cl)_n$ — N—R, =CH—CH=CH—, R—N — $(Cl)_n$; R′, X^- R′ .

(I), где R — группа, состоящая из алкила и арила; R′ — алкильная группа; X — кислотный радикал; n — целое число 1—2. Т. Т.

59555 П. Фотографический комплект и процесс получения позитивных изображений переносом. Л а н д (Photographic product and process for making a positive transfer image. L a n d E d w i n H.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2698245, 28.12.54

Патентуется фотокомплект для получения фотографич. изображений по однооперационному диффузионному процессу (РЖХим, 1954, 15490), состоящий из галоидсеребряного слоя, спец. слоя для позитивного изображения и вскрывающегося под давлением сосуда с обрабатывающей жидкостью, содержащей проявитель и р-ритель галоидного серебра. Слой для позитивного изображения содержит в-ва (напр., сульфиды и селениды щел. металлов), способные осаждать серебро и образующие центры проявления, диспергированные на частицах инертного нерастворимого в воде в-ва. При протягивании находящихся в контакте светочувствительного и приемного слоев с расположенным между ними сосудом через прижимные валики сосуд вскрывается, жидкость пропитывает оба слоя, проявитель восстанавливает экспонированные зерна галоидного серебра, а р-ритель переводит неэкспонированные зерна галоидного серебра в водорастворимые соли, диффундирующие в приемный слой. Первые порции осаждаются в виде Ag_2S или Ag_2Se на частицах инертного материала и служат катализаторами для восстановления последующих порций солей серебра. Таким образом получают плотное позитивное изображение хорошего тона. Н. С.

59556 П. Сосуд с фотографическим обрабатывающим составом. П и р с (Container for carrying a photographic processing composition. P i e r c e N o r t o n T.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2674532, 6.04.54

Патентуется сосуд для обрабатывающей жидкости, состоящий из двух непроницаемых для жидкости и ее паров гибких пленок, скрепленных между собой по краям таким образом, что внутри остается полость для жидкости. Передний край скреплен слабо, а противо-

положный и боковые края более прочно, чтобы при давлении жидкость вытекала из сосуда через передний край. По углам противоположного края обе пленки имеют скрепленные вместе отростки, назначением которых является разделение непосредственно у сосуда двух фотографич. слоев с целью предохранения сосуда от раскрытия под действием случайного давления. Н. С.

59557 П. Светочувствительные слои с диазосоединениями. Вернер (Lichtempfindliche Schichten mit Diazoverbindungen. Werner Georg) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 896591, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1660 (нем.)]

Быстро сочетающиеся продукты, пригодные для получения однокомпонентных материалов, представляют собой диазосоединения диалкиловых эфиров аминогидрохинона ф-лы (I), где R — CH_3 или этил; R′— CH_3, OCH_3 или этил; R^2, R^3, R^4 и R^5— H или заместитель. I получают щел. конденсацией диметилового или диэтилового эфира хлорнитрогидрохинона с ароматич. меркаптаном, напр. анизилмеркаптаном; 4′-метил-2,5-диметокси-4-нитродифенилсульфид, т. пл. 139°; 4′,2,5-триметокси-4-нитродифенилсульфид, т. пл. 144—146°; 4′-этокси-2,5-диметокси-4-нитродифенилсульфид, т. пл. 141—142°; 4′-метил-2,5-диэтокси-4-нитродифенилсульфид, т. пл. 118—120°; 4′-метокси-2,5-диэтокси-4-нитродифенилсульфид, т. пл. 90—92°; 4′,2,5-триэтокси-4-нитродифенилсульфид, т. пл. 126°; 2′,5′-диметил-4′-метокси-2,5-диэтокси-4-нитродифенилсульфид, т. пл. 138—139°. Эти нитросоединения восстанавливают, диазотируют и выделяют в форме двойных солей хлористого диазония с $ZnCl_2$; указанные диазосоединения дают с обычными азосоставляющими при влажном способе проявления синевато-черные невыцветающие линии. В. У.

59558 П. Изготовление диазотипных копий (Production of photographic diazotype copies) [Chemische Fabriek L. van der Grinton N. V.]. Англ. пат. 709359, 19.05.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 7, 321 (англ.)]

В дополнение к англ. пат. 708151 (РЖХим, 1956, 14234) тоновоспроизведение регулируют прибавлением к производным *n*-аминодиазобензола (I) второго диазосоединения, продукт фотохимического разложения которого менее активен, чем продукт из I. Н. С.

59559 П. N-алкиламиды гомогентизиновой кислоты (N-алкиламиды 1,4-диокси-2-фенилуксусной кислоты) в качестве веществ, препятствующих образованию пятен в фотографических материалах. Бент, Уэйсбергер (N-alkylhomogentisamide anti-stain agents for photographic materials. Bent Richard L., Weissberger Arnold) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704713, 22.03.55

В галоидосеребряную эмульсию, которая содержит недиффундирующую компоненту цветного проявления, образующую с диффундирующими продуктами окисления первичного ароматич. амина индоанилиновые или азометиновые красители, вводят в качестве в-ва, препятствующего образованию красителя в других слоях, соединение строения $(OH)C_6H_3(OH\text{-}n)(CH_2CONHR\text{-}м)$, где R — алкильная группа с 6—18 атомами C. С. Б.

См. также: 57078, 57600—57602, 57662, 58574, 58575

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

59560. Эфирные масла из австралийских деревьев. Дейвисон (Essential oils from Australian trees. Davison Peter), Chem. Prod., 1955, **18**, № 10, 369—371 (англ.)

Отмечено, что в Астралии существует более 700 видов эвкалиптового дерева, но только 20 из них имеют коммерческое значение: масла *E. polybractea* и *E. australiana* дают высокий выход цинеола; *E. phellandra*— фелландрен и цинеол; *E. dives* — отличается сильным мятным запахом, содержит фелландрен и около 50% пиперитона; *E. macarthuri* — дает масло, содержащее геранилацетат, гераниол и уксусную к-ту; обладает приятным запахом, применяется в парфюмерии; *E. citriodora* дает масло с лимонным оттенком запаха, служит для произ-ва цитронеллаля; масла *E. cenorifolia*, *E. elaeophora*, *E. sideroxylon* и *E. leucoxylon* содержат цинеол. Промышленное значение имеют также масла, получаемые из *Leptospermum* и *Melaleuca species*. Масло *Leptospermum citrata* обладает сильным лимонным запахом и служит для произ-ва эссенций с запахом лимона, розы и фиалки. *Melaleuca alternifolia* дает масло с запахом мускатного ореха. Существует два различных типа *M. vericliflora*; одно дает масло с камфорным запахом, другое — с запахом розы. Масло *M. ericifolia* богато линалоолом. Т. Р.

59561. Некоторые эфироносы восточных колоний. Часть 2. Нейберг (Quelques plantes à essences dans l'Est de la Colonie. Partie 2. Neybergh A. G.), Bull. agric. Congo Belge, 1953, **44**, № 2, 319—366 (франц.)

Описаны следующие эфироносы восточных колоний: *Geranium rosat*, *Vetiveria zizanoides*, *Cymbopogon citratus*, *Lavanda aspic*, *Mentha piperita*, *Pogostemon patchouli*, *Ocimum suave*, *Ocimum kilimandscharicum*, *Cupressus Sempervirens*, *Anthemis nobilis* и свойства выделенных из них эфирных масел. Часть I см. РЖХим, 1953, 24512. Е. С.

59562. Химия ванили. Часть II. Бродрик (The chemistry of vanilla. Part II. Broderick James J.), Coffee and Tea Inds, 1955, **78**, № 3, 53—54, 58 (англ.)

Обзор работ по исследованию механизма образования аромата ванили. Приведены данные о хим. изменениях и роли ферментов (оксидазы и β-глюкозидазы) в процессе сушки и согревания ванили, а также ее хим. состава. Библ. 15 назв. Часть 1, см. РЖХим, 1956, 23740. М. А.

59563. Новый тип лиметтового масла. Дежуа (New type haitian lime oil distilled. Dejoie Louis), Amer. Perfumer and Essent Oil Rev., 1954, 64, № 6, 438, 440, 442 (англ.)

Эфирное масло лиметты (гибрида лимона и апельсина) в значительных кол-вах получают на острове Гаити дистилляцией из отжатого сока при нагреве голым огнем или глухим паром. Разработан и предлагается более длительный (20—24 час.), но более дешевый способ дистилляции масла из целого плода с применением острого пара, без предварительного отжатия сока. При этом выход на 20—30% выше, а затрата труда сокращается на $^2/_3$. Качество такого масла ниже, но оно дешевле. А. Я.

59564. Влияние способа сушки перечной мяты на выход и качество масла. Брода, Качмарек, Рашейова (Wpływ sposobu suszenia mięty pieprzowej na wydajność i jakość obejku. Broda H., Kaczmarek F., Raszejowa W.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 6, 241—244 (польск.; рез. русс., англ.)

Испытано в полузаводском масштабе влияние способа сушки перечной мяты на выход мятного масла, получаемого отгонкой с паром, и на содержание ментола в нем. Наибольший выход (0,363—0,41% от веса свежего сырья при содержании ментола в нем 46,7—79,6%) получен при сушке мяты на стеллажах на открытом воздухе

в тени. Снижение выхода при других способах сушки составляет, соответственно, в камерной сушилке при 25—30° 15,8%, в поле на стеллажах 21%, на покосе 31—65%, в теплице 59,7%, а при переработке свежего сырья 7,4—14,3%. С. В.

59565. **Спектрофотометрический анализ эфирного масла плодов цитрусовых. Культрера, Трифиро** (L'analisi spettrofotometrica degli olii essenziali di agrumi. Cultrera Rolando, Trifirò Emerico), Chimica e industria, 1955, **37**, № 9, 701—705 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Найдено, что при помощи спектрофотометрич. анализа может быть произведена быстрая оценка чистоты эфирного масла плодов цитрусовых и определены примеси. Приведены спектральные данные. Н. Л.

59566. **Новый растворитель. Сообщение 2. Микшик** (Solketal, ein neues vielseitiges Lösungsmittel. 2. Mitteilung. Mikschik Edgar), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch Österr., 1955, **9**, № 6, 153—154 (нем.)

Приводятся данные по растворимости лимонного и апельсинового масел, в х. ч. сольketале (**I**), этиловом спирте, этилдигликоле, этиловом спирте + **I**. Добавление более 12—10% воды к 10%-ным р-рам этих масел в спирте и диэтилгликоле вызывает помутнение, а к 10%-ным р-рам этих же масел в **I** можно добавить 12—15% воды без помутнения. Добавление 20% **I** к р-ру этих масел в этиловом спирте повышает растворимость на 1—2%. Технически чистый р-ритель под торговой маркой «Имнулит» (Imnulyt) (**II**) пригоден для приготовления типографских красок, политур, дезинфекционных средств, красок для кож, аэрозолей всех видов и т. д. **II** применяется как смачивающее средство для трудно смачиваемых в-в, напр. для ацетиленовой сажи. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 44507. Е. Ш.

59567. **О синтезе иронов. Нав** (Notizie storiche e sintesi degli ironi. Naves Yves-Renè), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget. saponi, 1955, **37**, № 5, 277 (итал.)

Обзор методов синтеза иронов. К. Г.

59568. **Новая серия душистых веществ с высшей степенью химической очистки и их использование в парфюмерной промышленности.**— (Una nuova serie di prodotti aromatici di estrema purezza chimica ed olfattiva per profumeria.—), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., ollii veget., saponi, 1953, **35**, № 6, 293—294 (итал.)

59569. **Об устойчивости запаха парфюмерных изделий и парфюмерных композиций. Желев** (Върху трайността на аромата на парфюмите и парфюмните композиции. Желев Захари), Лека промишленост, 1955, **4**, № 8, 28—30 (болг.)

Описаны свойства, которыми должны обладать парфюмерные композиции и изделия, а также требования потребителей к ним. Для определения устойчивости запаха использовался следующий метод: 1 $м^2$ марли (28 *г*) после 15-минутного выдерживания в дистилл. воде (60°) разрезают на полоски (5 × 10 *см*), пропитывают исследуемой композицией или изделием и устанавливают время (в час.), в течение которого полоски распространяют воспринимаемый обонянием запах. Для парфюмерных композиций это время равно: акация 250, жасмин 250, роза 350, хризантема 250; для парфюмерных изделий: хризантема 170, кипарис 200. А. М.

59570. **Парфюмерные композиции для туалетных мыл. Желев** (Парфюмни композиции за тоалетни сапуни. Желев З.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 4, 36—38 (болг.)

Описаны свойства отдушек, применяемых для изготовления туалетных мыл. Были приготовлены около 37 отдушек и испытана их стойкость в слабощел. среде мыла, а также их окончательный аромат в мыле. Лучшими оказались те, в состав которых входили натуральные масла. Для мыла среднего качества рекомендуется вводить 0,7—1% парфюмерной композиции, для мыла хорошего качества до 1 5 %, а для высших сортов 2—3%. Употребление больших кол-в не рекомендуется, так как отдушки уменьшают пенообразование мыла. А. М.

59571. **Отдушка для шампуней. Уайт** (Perfuming shampoo bases. Wight C. F.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 11, 48—49, 203, 205 (англ.)

Многие отдушки предохраняют жидкий шампунь от плесени, так как обладают антибактериальными свойствами. Рекомендуются различные типы отдушек. Е. Ш.

59572. **Радиоактивные изотопы в исследовательской работе. Сагарин** (Radioactive isotopes in research. Sagarin Edward S.), Amer. Perfumer and Essent. Oil. Rev., 1955, **66**, № 4, 21—23 (англ.)

Краткий отчет о работах Общества химиков-косметологов за 1954 г. (применение радиоактивных изотопов, средства против пота и дезодоранты, аэрозоли в косметич. промышленности). Е. Ш.

59573. **Исследование ланоцерина. Ривера, Файо** (Ulteriori studi sulla lanocerina. Rivera S., Fayand A.), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget. saponi, 1954, **36**, № 10, 539—540 (итал.)

См. также РЖХим, 1953, 31635 К. Г.

59574. **О влиянии светочувствительных красителей на устойчивость эмульсии. Фудзита** (感光色素配剤が Emulsion の安定度に及ぼす影響. 藤田幸夫), 感光色素, Канко сикисо, Med. Res. Photosensit. Dyes., 1955, № 32, 38—41 (япон., рез. англ.)

Изучено влияние светочувствительных красителей на устойчивость эмульсий. На основании измерения электропроводности эмульсий выяснено, что к туалетным товарам могут с успехом добавляться светочувствительные красители. Н. К.

59575. **Жидкие силиконы в косметических препаратах. Нав** (I siliconi liquidi nei prodotti cosmetici. Naves Yves-Renè), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget. saponi, 1955, **37**, № 5, 278 (итал.)

Приведены рецептуры основ кремов и лосьонов (для рук), содержащих жидкие силиконы. К. Г.

59576. **Препараты для бритья, их изготовление и действие.** (Rasierpräparate, Aufbau und Wirkung. Svecar) Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 2, 33—34; № 3, 57—58; № 4, 85—88; № 5, 112 (нем.)

Описаны наиболее употребительные жиры, добавки и способы произ-ва препаратов для бритья. Рассмотрены преимущества и недостатки различных рецептур и способов приготовления. Приведены рецептуры порошков, жидких мыл и антисептических мыл для бритья. Указано, что добавка 1% цетилового спирта устраняет раздражение кожи. Т. Д.

59577. **«Drysh-Jelly» — новое средство при сухом бритье. Бергхаузен** («Drysh-Jelly», ein neuartiges Trockenrasier-Hilfsmittel. Berghausen Albert), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 22, 646 (нем.)

Предлагается при бритье электрич. бритвой применять «Drysh- Jelly», имеющее pH 4—5 и содержащее смачивающие, охлаждающие, дезинфицирующие в-ва в спирт. р-ре. См. также РЖХим, 1956, 37492. А. Б.

59578. **Губные карандаши, помады и лаки.** (Lippenstifte, Lippenrot und Lippenlacke.—), Parfum. und Kosmetik, 1954, **35**, № 4, 122, 124—132 (нем.; рез. франц., англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 24936.

59579. **Пара-диамины в средствах для окраски волос. Хейлингёттер** (Para-diamine in Haar-Färbemitteln. Heilingötter R.), Fette, Seifen,

Anstrichmittel, 1954, 56, № 8, 610—614 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Сравниваются свойства препаратов для окраски волос, содержащих *n*-фенилен- и *n*-толуилендиамин. Указано, что последний менее токсичен, но его красящая способность меньше. Этот недостаток можно компенсировать спец. добавками. Н. Л.

59580. Мази для защиты кожи. Хадерт (Hautschutz-Salben. Hadert Hans), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 26, 708—709; 1955, 81, № 1, 12—13 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается вопрос о применении мазей, защищающих кожу от действия органич. р-рителей, к-т, щелочей, лаков, формальдегида, нитротолуола, хлорнафталина, тетрила и т. д. Дан обзор литературы и приведена рецептура приготовления этих мазей, а также средства для протравы дерева. Е. Ш.

59581. Химическое защитное средство от солнечного ожога. Швейсхеймер (Chemische Schutzmittel gegen Sonnenbrand. Schweisheimer W.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, 36, № 12, 616, 618 (нем.)

Приводятся хим. в-ва, предохраняющие кожу от солнечного ожога. Указано, что они применяются в виде помад, кремов, пудры и эмульсий. Е. Ш.

59582. Проблема дезодорирующего действия хлорофилла. Капра (Il problema dell'azione deodorante della clorifilla. Capra Carmela), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1955, 37, № 4, 183—186 (итал.)

Обзор. Библ. 32 назв. К. Г.

59583. Физиологические дезодоранты. Калиш (Physiological deodorants. Kalish J.), Drug and Cosmetic Industry, 1955, 77, № 5, 614—615, 712, 713 (англ.)

Обсуждаются причины, вызывающие выделение пота и неприятный запах, и рекомендуются средства (кремы, эмульсии и лосьоны) против этих явлений. Е. Ш.

59584. Значение токсичности в косметической, жировой и мыловаренной промышленности. Бауэр (Die Bedeutung der Toxikologie in der kosmetischen sowie in der Öl- und Seifenindustrie. Bauer G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 25, 729—730 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечается, что перед употреблением новых хим. в-в должны быть проверены их хим. и физ. свойства, хим. строение, растворимость, оральная токсичность LD_{50} (кол-во в-ва, которое при скармливании животным приводит к 50%-ной гибели), хронич. и аллергич. действие. А. В.

59585. Раздражение кожи мылами, душистыми веществами и растворителями, применяемыми для технических целей. Окулус (Haut-Irritation durch Seifen, Riechstoffe und Lösungsmittel für technische Zwecke. Oculus), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 20, 531—532; № 21, 570—571 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены причины раздражения кожи, вызываемого мылами, душистыми в-вами и технич. р-рителями, физиологич. влияние различных в-в на кожу, действие бергамотного и др. летучих масел на кожу. Н. Л.

59586. Химические процессы при старении кожи. Флеш (The chemistry of the aging skin. Flesch Peter), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, 6, № 5, 377—382 (англ.)

59587 П. Способ получения ванилина, ацетованилина и других продуктов окисления соединений лигносульфоновой кислоты. Фишер, Санки (Förfarande för framställning av vanillin, acetovanillin och andra oxidationsprodukter av lignosulfonsyraföreningar. Fisher J. H., Sankey C. A.) [The Ontario Paper Co. Ltd]. Швед. пат. 148649, 1.02.55

Продукты окисления лигносульфоновой к-ты получают в водн. среде, содержащей известь в виде активной щелочи в кол-ве, достаточном для поддержания в реакционной смеси величины pH$\geqslant$12 и не выше той, которая соответствует насыщ. р-ру извести в данной смеси: указанные выше соединения вводятся в зону р-ции, смесь нагревается до т-ры $\geqslant$120°, но $\leqslant$200°, при поддержании в этой зоне давления выше атмосферного; в зону р-ции непрерывно вводится тонко диспергированный газ, содержащий свободный кислород, и из зоны р-ции непрерывно удаляется остаточный газ; движение газа регулируется так, что в реакционной зоне поддерживается парц. давление O_2 $\leqslant$1,4 *кг/см²*, что соответствует времени р-ции <4 час.; компоненты реакционной смеси непрерывно вводятся в реакционную смесь и непрерывно выводятся из нее. М. Н.

59588 П. Процесс завивки волос. Уэйнер (Hair curling process. Wainer Eugene) [Horizons Inc.]. Пат. США 2707697 3.05.55

Предлагается обработка волос перед завивкой р-ром соединения циркония и оксикарбоновой кислоты. О. С.

См. также: 58136—58140, 59489, 60030, 60604; 17415 Бх, 17416Бх, 17418Бх, 17419Бх

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

59589. Каучук. Годовой обзор. Кранц, Кокс (Rubber. Annual review. Krantz G. B., Cox John T., Jr), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 30A—31A (англ.)

Обзор развития каучуковой пром-сти в США за 1955 г. Полиизопреновый СК, НК с улучшенными технологич. свойствами (каучук SP) Д. С.

59590. Основные типы синтетических каучуков. Кармин Б. К., Успехи химии и технологии полимеров, Сб. I, М., Госхимиздат, 1955, 24—38

Основные свойства СК, их классификация по хим. составу, методу произ-ва и целевому назначению; изменение свойств и структуры СК в зависимости от соотношения мономеров, регуляторов, катализаторов, т-ры и глубины полимеризации. Библ. 19 назв. В. К.

59591. Применение этилового спирта в синтезе каучука. Хиль-Монтеро (El alcohol etilico en la sintesis del caucho. Montero J. Gil), Goma, 1955, 3, № 26, 13—14 (исп.)

59592. Нефть — первичное сырье для органической химии. Синтетические каучуки. Боден (Le pétrole matière première de la chimie organique. Les caoutchoucs synthetiques. Baudin Jacques), Techn. et applic. pétrole, 1954, 9, № 106, 3480—3482, № 107, 3530, 3532, 3533 (франц.)

Популярная статья. Часть 1 РЖХим, 1955, 38372. Д. С.

59593. Влияние температуры на воздухопроницаемость силиконового каучука. Грегори (Effect of temperature on the air permeability of silicone rubber. Gregory John B.), Rubber World, 1955, 133, № 3, 389—392 (англ.)

На упрощенном приборе определяли воздухопроницаемость (В) различных силиконовых каучуков (I), НК и бутилкаучука при 24 и 70° Т-ра мало влияет на В I. В при 24° больше у I, чем у НК и бутилкаучука, а при 70° эти различия почти исчезают. Наполнители снижают В, причем влияет форма и размеры частиц. Чем больше твердость I, тем меньше В. Механизм влияния наполнителей на В не установлен. В. К.

59594. Применение силиконового каучука в качестве изоляции для кабелей. Такэбаяси (シリコーンラバー主としてケーブル絶縁物として. 建林賢司), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1954, **27**, № 12, 842—847 (япон.)

Обзор применения различных американских типов силиконового каучука в качестве изоляции для кабелей. В. К.

59595. Влияние влаги на электрическую прочность изоляционной резины. Маркосян М. М., Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем. естеств. и техн. н., 1955, **8**, № 5, 105—112 (рез. арм.)

Электрическая прочность (ЭП) изоляционной резины практически не зависит от изменения содержания в ней СК в пределах 50—100%. При выдержке резины при 100% относительной влажности ЭП вначале снижается примерно вдвое, после чего почти не изменяется; снижение ЭП идет быстрей для смесей из НК. Увеличение содержания НК уменьшает разброс значений ЭП. Тепловая устойчивость увлажненной резины сравнительно высока, и пробой по своей природе, повидимому, электрический. В. К.

59596. Влияние состава и молекулярных показателей сырых натуральных каучуков на свойства получаемой резины. Ермоленко И. Ф., Жинович Н. И., Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 47, 85—92

Исследовались свойства четырех сырых и вулканизованных каучуков кок-сагыза, полученных водн. или щел. методами и очищ. переосаждением или обессмоливанием. Свойства сырых каучуков оценивались по мол. весу, степени полимеризации, асимметрии молекул, вязкости р-ров, вулканизованных по основным физ.-мех. показателям и способности к набуханию в бензине. Наилучшими молекулярными характеристиками обладает каучук, полученный водн. методом. Обессмоливание почти не влияет на молекулярные свойства. Наихудшие молекулярные показатели имеет каучук, очищ. переосаждением. Вулканизаты по физ.-мех. свойствам расположились в той же последовательности, что и сырые каучуки по мол. весам. Метод выделения каучука и степень его очистки влияет на качество его вулканизатов постольку, поскольку они изменяют его мол. вес и степень полимеризации, не считая колебаний за счет присутствия смол и каталитич. действия солей Fe и Mn. Чем выше мол. вес сырого каучука, тем лучше физ.-мех. свойства вулканизатов и тем ниже степень набухания последних в бензине. И. Х.

59597. Кристаллизация невулканизованного каучука. Хаим (Cristalizarea cauciucului nevulcanizat. Haim E.), Ind. uscara, 1956, **3**, № 2, 60—69 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор. Библ. 23 назв. Д. С.

59598. О набухании натурального вулканизованного каучука в смесях растворителей. Ермоленко И. Ф., Жинович Н. И., Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 47, 73—84

Исследовался процесс набухания вулканизатов каучуков кок-сагыза и смокед-шита в чистых и бинарных смесях полярных и неполярных р-рителей (бензин («Калоша», бзл., CCl_4, хлф., ацетон, дихлорэтан). Степень набухания зависит от природы каучука и характера среды. Наибольшая степень набухания во всех системах наблюдалась у вулканизата смокед-шита, что объясняется меньшей густотой пространственной сетки его вулканизатов и меньшим содержанием некаучуковых примесей по сравнению с резинами из кок-сагыза. Увеличение полярности среды приводит к уменьшению степени набухания и увеличению скорости достижения максимума. Кривые набухания в средах, состоящих из двух неполярных р-рителей, идут почти параллельно кривой молекулярной поляризации смеси. В смесях полярных и неполярных р-рителей, вследствие наличия ассоциации и взаимодействия между молекулами всех компонентов, степень набухания уменьшается с увеличением поляризации среды. Кривые набухания вулканизатов кок-сагыза и смокед-шита имеют максимум, соответствующий 75% C_6H_6 и 25% дихлорэтана, объясняемый изменением степени ассоциации молекул дихлорэтана под влиянием молекул C_6H_6 и особенностями сольватации полярных групп вулканизата. И. Х.

59599. Опыт применения регенерата в резинах для низа клееной обуви. Быкова О. В., Виницкий Л. Е., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1955, № 3, 55—65

В лабораторных и производственных условиях были изучены режимы изготовления подошвенных резин с введением в них 17,36 и 45% регенерата (Р) и каблучных резин с 48% Р. Длительность смешения увеличивается с повышением содержания Р в смесях. Физ.-мех. свойства вулканизатов не отличаются от таковых без применения Р. При профилировании опытных подошвенных резин отмечена значительная «усадка», сохранявшаяся на всех последующих этапах произ-ва и возраставшая с увеличением дозировки Р. Она может быть уменьшена, если сейчас же после профилирования резину охладить в воде при 12—16°. Опытные подошвенные резины имели видимые на поверхности включения («крупа»), а в геленочной части извилины. Для маскировки поверхностных дефектов было рекомендовано при профилировании наносить на поверхность сетчатый рисунок. Разработаны оптимальные режимы изготовления и применения подошвенных и каблучных резин с содержанием Р 17—48%. Эксплуатационные испытания обуви с подошвами, содержащими 17% Р, и каблуками, содержащими 36% Р, дали положительные результаты. И. Э.

59600. Исследование структуры вулканизованного каучука. XIII. Термодинамическое рассмотрение дегидрогенизации *н*-парафинов хинонами. XIV. Низкотемпературная реакция дегидрогенизации *н*-парафинов хинонами. Камбара, Ямадзаки (加硫ゴムの構造に關する研究. 第13報. キノン類によるn-パラフインの脱水素反應に關する熱力學的考察. 第14報. キノン類によるn-パラフインの低溫脱水素反應. 神原周, 山崎升), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 2, 66—69; 70—72, 125 (япон.; рез. англ.)

XIII. Для выяснения поведения атомов H в молекуле каучука при р-циях, протекающих при вулканизации, термодинамически рассмотрен процесс дегидрогенизации хинонами *н*-парафинов, моделирующих углеводород каучука. *н*-Парафины должны дегидрогенизоваться хинонами при 100—150°. Изменение свободной энергии составляет ~10 *ккал/моль*.

XIV. Экспериментально установлено, что в общем *н*-парафины устойчивы к действию хинонов, но с увеличением числа атомов C дегидрогенизация происходит в небольшой степени на конце молекулы. Одновременно обнаружено наличие гидрохинонов. Сообщение XII см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1951, **54**, 673—675 и Chem. Abstrs, 1953, 7248 З. Т.

59601. Ультраускорители в резиновой промышленности. Беккер (Acceleratorii ultra-rapizi întrebuintati in industria cauciucului. Becker M.), Ind. uscara, 1956, **3**, № 2, 70—78 (рум.; рез. русс., нем.)

59602. Значение испытаний на ускоренное старение. Рамсдонк (The significance of accelerated aging tests. Raamsdonk G. W. van), Rubber J., 1955, **129**, № 21, 656, 658—660, 662 (англ.)

Скорость окисления вулканизатов с увеличением содержания связанной S изменяется по кривым с максимумом в пределах от 16% связанной S и больше. Энер-

гия активации р-ции окисления для сажевых вулканизатов 18 *ккал* и для ненаполненных 24 *ккал*. Чем ниже т-ра, тем больше присоединяется O без существенной потери механич. свойств, что указывает на иной механизм окисления при высоких т-рах. Вулканизаты с канальной сажей окисляются значительно быстрее и при этом сильнее снижается прочность, чем у вулканизатов с печной сажей. Скорость изменения свойств при повышении т-ры разная у различных вулканизатов, поэтому необходимо находить температурный коэфф. старения для характеристики образцов испытываемых при т-рах отличающихся от эксплуатационных. Логарифм времени снижения прочности на 25% при старении линейно зависит от $1/T$, где T—абс. т-ра, что позволяет экстраполировать в область т-ры$\sim$20°. В. К.

59603. Противоокислители общего назначения для изделий из натурального каучука. Массен (General antioxidants for natural rubber products. Maassen G. C.), Rubber Age, 1955, **77**, № 5, 706—707 (англ.)

Ароматические амины являются более сильными противоокислителями, чем производные фенолов, но больше изменяют окраску резин при старении. К противостарителям общего назначения относятся фенил- β-нафтиламин, альдоль-α-нафтиламин, алкилированные дифениламины. Для изделий, работающих в динамич. условиях, рекомендуются продукты р-ции ацетона и дифениламинов, а также комбинации нафтиламинов и дифенил-*n*-фенилендиаминов. Для защиты резин, содержащих соли Mn и Cu, применяют ди-β-нафтилфенилдиамин или дисалицилпропилендиамин в комбинации с другими противостарителями. Для повышения теплостойкости используют алкилированные полимеризованные дигидрохинолины, и в тех случаях, когда важно сохранение цвета изделия— алкилированные фенолы. Для защиты от озонного старения рекомендуется применять обычные противостарители, в кол-вах значительно больших по сравнению с принятыми дозировками. И. Х.

59604. Защитные воски. Каттинг (Protective waxes. Cutting I. E.), Rubber Age, 1955, **77**, № 5, 707 (англ.)

Защитные свойства воска могут меняться в зависимости от времени года, климатич. условий и конц. O_3. Высокоплавкие воски дают хорошую защиту летом, но значительно менее эффективны зимой, из-за медленной миграции на поверхность при низкой т-ре. Рекомендуется применять смеси восков. При наличии в резиновой смеси наполнителей и мягчителей, способных растворять воски, кол-во последних увеличивают до 10—20%. В нитрильных и хлоропреновом каучуках лучшую защиту дают низкоплавкие смеси восков, в бутилкаучуке — смеси, имеющие среднюю т-ру плавления. Под действием O_3 на поверхности резины могут образовываться белые узоры, так называемое «заиндевение». Защита от этого вида старения осуществляется с помощью меньших дозировок восков. Для защиты от озонного растрескивания применяют смеси восков и обычных противостарителей, что особенно эффективно в динамич. условиях службы изделий. И. Х.

59605. Вещества, защищающие от озонного старения — «антиозонанты». Бейкер (Antiozonants. Baker D. E.), Rubber Age, 1955, **77**, № 5, 708 (англ.)

Защита резин от озонного растрескивания различными восками, маслами и противостарителями, в зависимости от условий службы изделий и местности, может быть либо очень эффективной, либо не давать никаких результатов. За последние 10 лет появились спец. в-ва, значительно понижающие озонное растрескивание. В отличие от антиоксидантов предложено называть эти в-ва «антиозонантами». Рекомендуемая дозировка зависит от состава смеси и условий эксплуатации изделий и обычно составляет 2%. И. Х.

59606. Нефтяные воски для защиты резин от растрескивания. Сравнение испытаний резин на озонное и естественное старение. Шарп (Petroleum waxes for protecting rubber compounds from cracking. The relative merits of ozone-exposure testing and natural aging of rubber. Sharpe Paul D.), Rubber Age, 1955, **77**, № 6, 884—890 (англ.)

Наполненные вулканизаты из GR-S без противостарителя и мягчителей испытывали на естественное старение (I) (согнутые образцы) и на ускоренное озонное старение (II) (удлинение 20%, т-ра 24—27°, конц-ия O_3 0,25—3$\times 10^{-4}$%). Степень старения определялась визуально. Защитное действие чистых восков, их комбинаций и смесей с противостарителями не одинаково в опытах I и II. Оно зависит также от условий хранения образцов до испытаний. Увеличение т-ры и времени хранения особенно ускоряет выцветание чистых восков и в меньшей степени их смесей, что обусловливает повышение озоностойкости. В. К.

59607. Защита натурального каучука от действия озона. Брейден, Флетчер (The protection of natural rubber against attack by ozone. Braden M., Fletcher W. P.), Rubber J., 1955, **129**, № 22, 709—710 (англ.)

2% N - N′-диоктил-*n*-фенилендиамина защищает резины из НК с обычными ускорителями от озонного растрескивания при естественном старении в течение двух месяцев. Наблюдающееся защитное действие при динамических испытаниях требует дополнительной проверки. Недостаток — потемнение светлых вулканизатов. В. К.

59608. Влияние конструкции на статические и динамические свойства шинного корда. Кайнрадль, Хендлер (Einfluß der Konstruktion auf die statischen und dynamischen Eigenschaften von Reifencord. Kainradl Primus, Händler Franz), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 11, WT280—WT287 (нем.)

Описаны статич. и динамич. испытания шинного вискозного корда, не вытягивавшегося при прядении. В противоположность отдельному волокну сильно закрученная пряжа имеет пониженную прочность. Крутка понижает статич. и динамич. модули, что при одинаковых нагрузках приводит к более высоким удлинениям. Динамич. жесткость значительно возрастает, так как к жесткости материала добавляются силы трения; гистерезис поэтому значительно выше, чем у волокна. Нити корда имеют более высокую прочность, чем пряжа. Статич. и динамич. модули эластичности нитей ниже, чем пряжи, так что при одинаковых нагрузках нити удлиняются больше, чем пряжа. Так как динамич. жесткость нитей падает с круткой, гистерезис при постоянной деформации ниже, чем у пряжи и волокна. При воздействии силы с постоянной амплитудой нити характеризуются более высоким гистерезисом, чем пряжа и отдельные волокна. Начало см. РЖХим, 1956, 41171. А. Л.

59609. Применение в железнодорожном деле натурального каучука и синтетических эластомеров. Меликкья (Gomma naturale ed elastomeri sintetici nelle applicazioni ferroviarie. Melicchia Andrea), Ingegneria Ferroviaria, 1955, **10**, № 12, 917—926 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

59610. Циклизация некоторых синтетических каучуков под действием концентрированной серной кислоты и применение этого явления для идентификации каучуков. Ямада （合成ゴム類の濃硫酸による環化現象とゴム類識別に對するその應用. 山田昌男）, 電氣試驗所彙報. Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn.

Lab., 1955, **19**, № 2, 127—134, 155 (япон.; рез. англ.)

При взаимодействии конц. H_2SO_4 с натуральным, бутадиенстирольным и бутадиенакрилнитрильным каучуками наблюдается затвердевание их поверхности. Хлоропреновые каучуки выделяют газообразный HCl и затвердевают с поверхности. Бутилкаучук не изменяется. Полисульфидные, силиконовые и полиэфирные каучуки растворяются в к-те. Изменения поверхности каучуков при погружении полосок в конц. H_2SO_4 могут быть использованы для идентификации полимеров. И. Х.

59611. **Исследования по идентификации синтетических каучуков. II, III. Капельный метод с применением концентрированной серной кислоты и др. Я м а д а, К о я м а, О г и н о** (合成ゴム類の別法の研究. 第2,3報. 濃硫酸その他によるスポット法について. 山田昌男, 小山浩, 荻野幸雄). 電氣試験所彙報. Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, **19**, № 5, 354—357; 392; № 7, 41—43, 44, 75 (япон., рез. англ.)

Метод идентификации НК и СК с помощью конц. H_2SO_4 (см. пред. реф.) можно упростить, нанося капли H_2SO_4 на поверхность вулканизатов. Изменение внешнего вида поверхности резины аналогично изменению поверхности сырых каучуков. Предложен удобный метод для систематич. качеств. идентификации каучуков в производственных условиях. И. Х.

59612 К. **Технология резиновых изделий. Г и з и н с к и й** (Technologia wyrobów gumowych. G i z i n s k i B r o n i s ł a w. Warszawa, PWT, 1955, 236 s., il. 15 zł.) (польск.)

59613 К. **Технология резины. К о ш е л е в Ф. Ф. Перев. с русс.** (Technologia gumy. K o š e l e v F. F. Tłum. z ros. Warszawa, 1956, 409, 2 nlb. s., il., 41.50 zł.) (польск.)

59614 К. **Подготовка материалов для изготовления резиновых смесей. Г и з и н с к и й** (Przygotowywanie surowców do wyrobu mieszanek gumowych. G i z i n s k i B r o n i s ł a w. Warszawa, PWT, 1955, 83 s., il., 3.60 zł.) (польск.)

59615 П. **Резиновые смеси** (Rubber compositions) [Dunlop Rubber Aust. Ltd]. Австрал. пат. 163168, 16.06.55

В резиновую смесь вводят гуминовую к-ту и в-во, отдающее CH_2-группы, эти в-ва реагируют между собой при последующем нагревании. В. К.

59616 П. **Легкотекучая смесь и способ ее изготовления. Т р о д а л** (Free-flowing composition and process of making same. T h r o d a h l M. C.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 712331, 21.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 11, 511 (англ.)]

Смесь состоит из ускорителя, напр., тетраметилтиурамди- или моносульфида, диметилдитиокарбамата Zn или бензотиазилдисульфида и из воскоподобного в-ва, напр., жирной к-ты с числом атомов $C>5$, напр. стеариновой к-ты или таллового масла, в весовом отношении 100:5—100 : 50. Для получения смеси водн. дисперсию не растворимых в воде ускорителей размешивают с 5—55% воскоподобного в-ва; когда частицы достигают требуемого размера, дисперсию охлаждают от т-ры выше т-ры плавления воска до т-ры ниже ее; pH дисперсии 5—7. М. Л.

59617 П. **Ускорители вулканизации** (Adducts) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 165435, 13.10.55

Каучук вулканизуют в присутствии S и кристаллич. продукта присоединения сероуглерода к гексаметилтриамиду фосфористой к-ты или смеси таких продуктов с общей ф-лой $[(CH_3)_2N]_3P(CS_2)_n$, где $n = 2—3$. В. К.

59618 П. **Эластичная подушка из губчатой резины** (Reversible sponge rubber cushion) [Dunlop Sponge Rubber Cushion]. Австрал. пат. 164423, 18.08.55

Подушка из губчатой резины имеет сетку из правильно чередующихся ребер, идущих внутрь от ее основания и образующих регулярную сетку полостей. Как сетка ребер, так и сетка полостей имеют каждая по крайней мере одну плоскость симметрии, перпендикулярную основанию подушки, причем ребра и углубления размещены так, что указанные плоскости симметрии не совпадают. В. К.

59619 П. **Вытяжные приборы для текстильных волокон. Г а р р е т т** (Textile-fibre drafting assemblies. G a r r e t t R. A.) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 722817, 2.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 196 (англ.)]

Гладкую рабочую поверхность приспособления для очистки вытяжного прибора от приставших волокон делают из вулканизованного маслостойкого нетермопластичного СК, предпочтительно бутадиенакрилнитрильного с таким электролитом, как клей. Поверхность может быть хлорирована. М. Л.

См. также: 58302, 58305, 59265, 59807, 59968, 60594

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

9620. **Пластмассы. Х е л л е р** (Regards sur les «plastiques». H e l l e r P.), Bull. Transp., 1953, **58**, № 9, 602—606; № 11, 689—693 (франц.)

Обзор свойств и применения пластмасс. И. Р.

59621. **Достижения в области фенол-, мочевино- и меламиноформальдегидных пластмасс. П а у э р с** (Phenol-, urea-, and melamine-formaldehyde plastics. Recent developments. P o w e r s P. O.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 5, 1063—1066 (англ.)

Обзор работ за 1947—1952 гг. по химизму получения и применению фенол-, мочевино- и меламиноформальдегидных смоляных композиций и пластмасс. Библ. 52 назв. И. Р.

59622. **Производство и применение липких лент.**— (D'immenses débouchés pour les rubans adhesifs.—), Ind. plast. mod., 1953, **5**, № 9, 15—20 (франц.)

Обзор методов произ-ва и областей применения липких лент. И. Р.

59623. **Исследование свойств пластмасс, промышленного применения. Д и ц** (Research in industrial properties of plastics. New materials for pipes, tanks, valves tested for petroleum and petrochemical industries in unique laboratory. D i e t z A l b e r t G. H), Petrol. Engr., 1954, **26**, № 6, C-15, C-16, C-18 (англ.)

Приведена программа исследований пластич. материалов, применяемых в произ-ве труб, резервуаров, клапанов для нефтяной пром-сти, которая имеет целью выявление их свойств в зависимости от мол. веса, содержания пластификаторов, степени образования поперечных связей при различных режимах испытаний (скорость, т-ра), для вывода простейших эмпирич. ф-л для инженерных расчетов и более строгих теоретич. уравнений—формул. Е. Х.

59624. **Электропроводящая пластмасса «маркит». К а д о н а г а** (導電性プラスチックスマーカイト. 門永政雄), 金屬, Киндзоку, Metals, 1953, **23**, № 10, 746—749 (япон.)

59625. **Трехлетние опыты по атмосферостойкости пластмасс в различных климатических условиях. Ю с т е й н, У а й н а н с, С т а р к** (Tre anni di invecchiamento di materie plastiche per esposizione agli agenti atmosferici in diverse condizioni climatiche. Y u s t e i n S. E., W i n a n s R. R., S t a r k H. J.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 9, 637—656 (итал.)

59626. **2-й Международный съезд по пластмассам, 7—9 октября 1954, Осло** (Der 2. Internationale Kunststoff-Kongreß in Oslo vom 7. bis 9. Oktober 1954), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, **27**, № 3, 158 (нем.)

59627. **Отчет отраслевой комиссии по стандартизации в области пластмасс в Комитете по стандартизации ФРГ. Хёхтлен, Элерс** (Tätigkeitsbericht 1953 des Fachnormenausschusses Kunststoffe im DNA. Höchtlen A., Ehlers G.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 4, 145—151 (нем.)

Отчет о работе, выполненной за 1953 г., в части создания нормативной терминологии, названий, понятий, классификации пластмасс, типизации формуемых материалов, нормализации слоистых пластиков, пластмассовых труб и профилей, пленок, искусств. кожи пластификаторов, клеев и методов испытаний. Н. Р.

59628. **Поляризационная оптика как средство исследования изделий из пластических масс. Винтергерст** (Die Polarisationsoptik im Dienste der Untersuchung von Kunstharzteilen. Wintergerst Siegmund), Kunststoffe, 1953, **43**, № 10, 415—417 (нем.)

Исследование прозрачных или просвечивающих изделий из пластич. масс поляризаторами с взаимными перпендикулярными направлениями поляризации позволяет судить как о направлении ориентации, так и об интенсивности ее в разных местах. Равным образом этот метод может быть применен для исследования пленок и выдувных изделий для выявления внутренних напряжений. Это позволяет использовать поляризационную оптику для установления правильности ведения процесса произ-ва изделий из высокомолекулярных веществ. Е. Х.

59629. **Пневматический метод точного измерения толщины высокоэластичных слоев пластических масс. Дитрих** (Pneumatische Dickenfeinmessung an hochelastischen Kunststoffschichten. Dittrich Adolf), Kunststoffe, 1954, **44**, № 3, 87—91 (нем.)

Описан метод измерения толщины пленок или слоев вязких жидкостей с применением сжатого воздуха, направляемого из сопла, отстоящего на незначительном расстоянии от поверхности измеряемого тела. Приведены: конструкции сопел; схема оптич. установки для замера расстояния от сопла до измеряемого тела и деформации, происходящей в нем под действием струи сжатого воздуха; соотношения между различными величинами, фигурирующими при замере, выраженные в виде кривых и формул. Е. Х.

59630. **К вопросу об испытаниях пластических масс на жаростойкость. Бара, Кондетт, Валайе** (Considerations sur les essais de resistance à l'incandescence. Barat R., Condette P., Valayer M.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 5, 26—28 (франц.)

Существующие методы определения жаростойкости пластических материалов (метод A. S. T. M., метод Шрамма) не дают удовлетворительных результатов для материалов на основе одинаковых связующих, но с различными наполнителями. Автор считает целесообразным жаростойкость оценивать непосредственно по характеристике разрушаемости. Е. Х.

59631. **О принятии британского метода испытания текучести пластмасс, как стандарта I. E. C. (Международной Электротехнической Комиссии). Томас** (The case for the adoption of the British plastic yield test as the I. E. C. standard. Thomas A. Morris.), Techn. Rept. Electr. Res. Assoc, 1954, 15 p., 4 fig., № L/T 314 (англ.)

Для оценки электроизоляционных, формовых и слоистых пластмасс на теплостойкость приемлем британский (статический) метод испытания, который проводится при постоянной т-ре и при данной нагрузке в течение 6 час. Т-ра, требуемая для получения деформации, не превышающей 5 *мм* в течение 6 час., получается интерполяцией из результатов испытаний при нескольких различных т-рах. При выборе размеров испытуемых образцов, нагрузки, деформации и времени испытания учитывались следующие требования: т-ра испытания должна примерно соответствовать верхнему пределу рабочей т-ры; нагрузка должна быть соизмеримой с максимально возможной рабочей нагрузкой; величина деформации должна быть достаточно большой, чтобы она могла быть измерена с необходимой точностью без применения сложной аппаратуры; время испытания должно быть достаточным для того, чтобы перегиб кривой деформация — время оказался раньше, чем будет достигнута измеряемая точка. С. Ш.

59632. **Испытания на удар на аппарате «динстат» образцов с надрезом и образцов Шарпи. Фабр** (Essais avec entaille et essais avec éprouvette Charpy sur le nouvel appareil dynstat. Fabre G.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 4, 31—33 (франц.)

В результате испытаний многочисленных образцов 15×15×1,5 *мм* с надрезом и без надреза различных материалов (полиметилметакрилат и 6 различных фенопластов, отличавшихся по наполнителю) на аппарате «динстат» были составлены гистограммы (диаграммы частоты). Автор указывает, что сравнение гистограмм образцов без надреза и с надрезом позволяет судить о степени гетерогенности структуры (тонкая или грубая структура) и однородности ее. Дано истолкование отдельных гистограмм. Испытания образцов Шарпи такого же поперечного сечения, но с двумя опорами (в противоположность консольным образцам «динстат») были менее показательны, чем испытания образцов «динстат». Е. Х.

59633. **Новая машина для испытания пластических и изоляционных материалов на удар. Бернс** (A new impact machine for plastics and insulating materials. Burns Robert), ASTM Bull., 1954, № 195, 61—62 (англ.)

Для определения ударной вязкости материалов предложена новая машина под названием «Дози» (обратное чтение Изод), устраняющая одну из погрешностей метода Изода. Погрешность заключается в том, что кинетическая энергия, уносимая отбрасываемой половинкой образца после его излома, не вычитается из общей величины энергии, затрачиваемой на излом образца; влияние этой неучтенной энергии относительно велико при испытании столь малопрочных материалов, как пластические и изоляционные материалы. Машина «Дози» отличается от копров Изод (или Шарпи) тем, что на ней образец зажимается не в неподвижной части копра, а в маятнике; таким образом, образец, находясь в движении до излома, уже содержит в себе эту энергию, которая расходуется на его отбрасывание после излома, так что при снятии отсчета указанная выше погрешность уже не имеет места. Приведены данные для сравнения значений ударной вязкости на копре Дози с показаниями по другим методам, а также рисунок, по которому можно судить о конструкции маятника. Е. Х.

59634. **Влияние ультразвука на расплавленные термопластичные материалы. Бернхардт** (Effect of ultrasound on thermoplastic melts. Bernhardt Ernest C.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 4, 742—746 (англ.)

Приводятся эскиз аппарата и схема установки для испытаний ультразвуком термопластичных материалов (полистирол, полиэтилен и пластифицированный поливинилхлорид с 50% диоктилфталата) и методика испытаний с использованием ультразвукового генератора на 350, 1000 и 3500 *кгц* с энергией 3—5 *вт/см*^{2}. Испытания показали, что: 1) ультразвуковая энергия (УЭ) не вызывает деполимеризации расплавленных тер-

мопластов в условиях опыта; 2) поглощение УЭ зависит от частоты ультразвуковых волн и приводит к быстрому повышению т-ры термопластов, оптимальная частота соответствует длительности релаксации материалов; 3) УЭ приводит к ориентации молекул в направлении, перпендикулярном к направлению распространения звуковых волн; 4) УЭ способствует гомогенизации и диспергированию красителей и наполнителей в расплавленных термопластах. В условиях опыта не удалось установить, какое влияние может иметь УЭ на вязкость материала. Практические выводы из этого исследования: 1) возможность быстрого и местного нагрева термопластов (может быть использовано при сварке); 2) возможность использования ориентирующего действия ультразвука в процессах переработки термопластов в изделия. Е. Х.

59635. **Термопластичные смолы и их переработка. Пёйкерт** (Thermoplastische Kunststoffe und ihre Verarbeitung. Peukert H.), Ind.-Anz., 1954, **76**, № 65, 3—7 (нем.)

Обзор строения и свойств основных типов термопластов и рассмотрены принципы их переработки. Библ. 4 назв. Л. П.

59636. **Синтез и применение блочных и разветвленных сополимеров. Марк** (The synthesis and applicability of block and graft copolymers. Mark H. F.), Text. Res. J., 1953, **23**, № 5, 294—298 (англ.)

Описаны методы получения, свойства и области применения блочных и разветвленных сополимеров. И. Р.

59637. **Пластмассы. Бауман** (Kunststoffe. Baumann), Flüssiges Obst, 1954, **21**, № 2, 21—22 (нем.)

Популярно описаны методы получения и основные свойства пластмасс, применяемых в произ-ве фруктовых соков, плодоягодных вин и т. п. И. Р.

59638. **Устранение текучести на холоду полиизобутилена с помощью активных белых наполнителей. Вейхе** (Beseitigung des kalten «Flusses» von Polyisobutylen durch aktive neisse Füllstoffe. Weihe A.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 3, 103—104 (нем.)

Для устранения текучести на холоду полиизобутилена (I) со средним мол. в. 200000 предлагается вводить в него высокодисперсные окиси металлов (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO или Fe_2O_3). Наполненные аэросилем прозрачные пленки I поглощают воду, увеличиваются в объеме, становятся белыми, прочность их уменьшается. Для получения водостойкой пленки ее до увлажнения окунают в изоцианат или на нее воздействуют парами изоцианата, напр. толуилендиизоцианата, а затем высушивают при 60°. Так же, как на I, аэросиль качественно влияет на полиэтилен, поливинилхлорид. Смеси I с определенными окисями можно применять для обкладки баков, для замены гуттаперчи в изоляции морских электрич. кабелей и т. п. М. Л.

59639. **Полиэтилен и его применение в химическом аппаратостроении. Афанасьев П. А., Горянинова А. В., Григорьев И. С.**, Сб. статей Всес. н.-и. и констр. ин-та хим. машиностр., 1954, № 17, 79—92

Обзор свойств полиэтилена и возможностей его использования в хим. аппаратостроении для штуцеров, патрубков, фланцев и резьбовых соединений, а также вкладышей аппаратов. И. Р.

59640. **Футеровка химической аппаратуры пластмассами на основе полимеров ацетилена. Коновалов П. Г.** Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1954, **7**, 82—92

Испытана химически стойкая футеровка, изготовленная на основе полимеров ацетилена в качестве связующего с антофиллитовым асбестом (наполнитель). При многослойном нанесении покрытий на поверхность хим. аппаратуры из различных материалов футеровка имеет преимущества по хим. стойкости, адгезии и диффузионной устойчивости перед равнотолстым однослойным покрытием. Предложена технология футеровки эксгаустеров для транспортировки влажного сернистокислого газа. И. Р.

59641. **Полистирол и его применение. Биксон Н. А.**, Сб. статей Всес. н.-и. и констр. ин-та хим. машиностр., 1954, № 17, 93—97

Даны результаты исследования физ.-мех. свойств блочного полистирола и возможности его использования для изготовления хим. аппаратуры, когда, помимо воздействия агрессивных сред, необходимо визуальное наблюдение через прозрачную стенку аппарата за происходящим в нем технологич. процессом. И. Р.

59642. **Поливинилхлорид и его применение для изоляции проводов, кабелей и изоляторов. Рохонци** (PVC és alkalmazása huzalok, kábelek és akkumulátorok szigetelésére. Rohonczy Viktorné), Magyar hiradástechn., 1953, **4**, № 9—10, 121—122 (венг.)

Описаны свойства и области применения жесткого и пластифицированного поливинилхлорида. Л. П.

59643. **Армированные аппараты из винипласта для работы под давлением. Афанасьев П. А.**, Сб. статей Всес. н.-и. и констр. ин-та хим. машиностроения, 1954, № 17, 51—59

Описана конструкция аппаратов из винипласта (I) для работы с агрессивными средами под давлением, отличающаяся армированием аппарата из I цельнометаллич. кожухом с заполнением зазора между I и металлом расплавленной серой или р-ром цемента, затвердевающими в зазоре. Для предотвращения усадочных явлений листы из I до формовки из них аппарата предварительно подвергаются «нормализации» трехкратным нагреванием по 30 мин. при 125°. Аппараты из I диам. 500 *мм* рекомендованы для работы при давлении до 6 *ати* и т-ре до 60° И. Р.

59644. **Применение пластмассовых труб в строительстве. Шик** (Les tuyaux en matière plastique utilisés dans le bâtiment. Schick Jacques.), Métallurgie franc., 1953, № 442, 57, 59 (франц.)

Популярно описаны свойства пластмассовых труб (мягких, полужестких, жестких) и области их применения. И. Р.

59645. **Применение поливинилхлоридных паст в электронике. Фейган** (P. V. C. pastes in electronics. Fagan C. P.), Plastics, 1954, **19**, № 201, 110 (англ.)

Разработан ряд заливочных составов на основе сополимеров винилхлорида (I) с винилацетатом (при содержании I от 90% и выше) и I с акрилатами. Все эти составы представляют композиции из жидкого пластификатора или смеси пластификаторов и твердого полимера в тонкоизмельченном состоянии. Для снижения т-ры желатинизации в пластификаторы вводят углеводороды крекинга нефтяных масел. Т-ра желатинизации этих составов от 45 до 100°, время желатинизации ~12 час. Заливочные составы хранятся при 20° от 8 час. до 4 недель и выше. Получают их перемешиванием полимеров с пластификаторами (которые не должны содержать проводящих примесей и следов воды) с последующим вакуумированием для удаления воздуха. Для предотвращения отщепления HCl пасты стабилизируют силикатом свинца (1% от веса пасты). Степень жесткости паст после их желатинирования зависит от исходных полимеров. Пасты, содержащие акрилаты, обладают мягкостью и некоторой липкостью. Приводится таблица, содержащая рецептуры паст. С. Ш.

59646. **Получение и свойства фторсодержащих полимеров. Бир, Шефф, Карс** (Herstellung und Eigenschaften fluor-haltiger Polymerisate. Bier G., Schäff R., Kahrs K.-H.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 11, 285—292 (нем.)

Описано получение, свойства и применение фторсодержащих полимеров, а также приведена характеристика 18 фторсодержащих мономеров, способных полимеризоваться. Т. К.

59647. **Исследование продуктов непрерывной термической деполимеризации полиметилметакрилата.** Даванков А. Б., Лекае В. М., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 18, 189—192

Для деполимеризации отходов (обрезков, стружек, опилок и др.) полиметилметакрилата разработаны реторта с электрообогревом (диам. 300 *мм*, длина 1200 *мм*), внутри которой помещен эксцентрично расположенный вращающийся ротор, и принцип ее работы. При деполимеризации получают мономер метилметакрилата и дибутилфталат (из кубового остатка от деполимеризации) с почти колич. выходом. Л. П.

59648. **Смеси акрилнитрильных сополимеров в производстве труб и фитингов.** Эллиотт (Acrylonitrile copolymer blends in pipes and fittigs. Elliott Paul M.), SPE Journal, 1954, **10**, № 5, 26—28 (англ.)

Из смесей стирол-акрилнитрильных сополимеров с бутадиен-акрилнитрильными сополимерами изготовлены в червячном прессе и литьем под давлением трубы, фитинги. Приведены физ. свойства материала, данные об оптимальной конструкции червяка и мундштука червячного пресса для изготовления труб, способ охлаждения труб по выходе из червячного пресса, температурный режим при литье под давлением фитингов и ф-лы (Барлоу и Ляме) для расчета труб на разрыв под действием внутреннего давления. Е. Х.

59649. **Применение пластических масс для изготовления детекторов, поглотителей и эталонов.** Гебан, Говартс (L'utilisation du plastic pour la préparation de détecteurs, d'absorbants et d'étalons. Gueben G., Govaerts J.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1953, **22**, № 11, 437—443 (франц.)

Описан метод изготовления детекторов, поглотителей и радиоактивных эталонов, предназначенных для лабор. работ по ядерной физике из полиметилметакрилата, смешанного с тонкоизмельченным активным материалом и формованного под давлением при т-ре 200° (в тщательно отполированной форме) в диски (таблетки). Изготовленные детекторы были облучены (6 раз) медленными нейтронами в стандартных условиях, воспроизводимость результатов оказалась вполне удовлетворительной: среднее отклонение в активности составило 0,45%, максим. 3,3%. Л. П.

59650. **Колпаки из полиметилметакрилатов для пожаробезопасной осветительной арматуры и технические условия на них.** Коллинс, Харпер (Design and specification of acrylic covers for flameproof lighting fittings. Collins P. H., Harper W. E.), Mining Electr. and Mech. Engr., 1953, **34**, № 398, 155—170 (англ.)

Исследованы колпаки, применяемые в арматуре для освещения угольных забоев с помощью флуоресцентных ламп, изготовленные различными методами из полиметилметакрилата. Приведены описание маятникового копра для испытаний на удар и метод испытаний, кривые зависимости прочности на удар (по вершине колпака) от толщины материала в вершине и от различных методов формования. Приведены также испытания колпаков и труб взрыванием газов внутри и сравнение полученных данных с данными гидравлич. испытаний Е. Х.

59651. **Структура и свойства эпоксидных смол.** Лохёйзен (Structur en eigenschappen van epoxyharsen. Lohuizen O. E., van), Plastica, 1954, **7**, № 7, 350—352, 366 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Описано строение, методы получения, свойства и применение эпоксидных смол. Т. К.

59652. **Теоретические значения некоторых физических и химических констант эпоксидных смол на основе *п*, *п'*-дифенилолпропана.** Бринг (Theoretické hodnoty některých fysikálních a chemických konstant epoxydových pryskyřic na basi p, p'-difenolpropanu. Bring Anatol), Chem. prumysl, 1954, **4**, № 9, 331—334 (чеш.)

Приведены теоретич. расчеты содержания эпоксигрупп в продуктах конденсации эпихлоргидрина с *п,п'*-дифенилолпропаном в зависимости от отношения первого к последнему и сравнены с результатами анализа. Л. П.

59653. **Применение эпоксидных смол. II.** Кино (エポキシ樹脂の應用．第2回．清野繁夫)，プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 12, 21—26 (япон.)

Дана характеристика отвердителей (*м*-фенилендиамина, диэтилентриамина, диэтиламинопропиламина и др.), применяемых для смол «Эпикот-828» и «Эпикот 1001» (фталиевый-ангидрид). Рассмотрены адгезионные свойства этих смол. Часть I см. РЖХим, 1956, 52495. В. И.

59654. **Полиамиды (грилон) в машино- и аппаратостроении.** Штинер (Die Polyamide, insbesondere Grilon-Plastik-Material im Maschinen- und Apparatebau. Stiner Werner), Techn. Rundschau, 1954, **46**, № 21, 9—11 (нем.)

Приведены таблицы мехнич., физ., хим. диэлектрич. свойств грилона, представляющего собой полиамид типа поли-ε-капролактам. Изложены методы переработки грилона (литье под давлением, обработка в червячном прессе), механич. обработки изделий из него и требования, предъявляемые к режущему инструменту и режиму обработки. Полиамиды применяются в машиностроении для изготовления шестерен и подшипников Приведены условия работы шестерен и подшипников из полиамидов. В кабельной пром-сти полиамид применяется не в качестве диэлектрика, а для механич., термич. и хим. защиты нанесенного на кабель покрытия из поливинилхлорида, полиэтилена и резины. В произ-ве тросов оболочки из полиамида не только обеспечивают защиту металла от коррозии, но и предохраняют от проникновения между стренгами инородных частиц, пыли, благодаря чему повышается срок службы таких тросов. Е. Х.

59655. **Применение лигнина из сульфитных щелоков в производстве пластических масс.** Шипиони (Sulla utilizzazione della lignina dei liscivi solfitici esausti nel campo delle materie plastiche. Scipioni Andrea), Chimica e industria, 1953, **35**, № 7, 479—483 (итал.; рез. франц.)

Обзор по применению различных типов лигнина, выделяемого из сульфитных щелоков, в произ-ве фенол-лигниновых смол. Библ. 19 назв. И. Р.

59656. **Белки и пластические массы.** Спикман (Proteins and plastics. Speakman J. B.), Trans. and J. Plast. Inst., 1954, **22**, № 47, 3—4 (англ.)

59657. **Катализаторы для мочевиноформальдегидных смол.** Стивенс (Urea resin catalysts. Stewens S. F.), Veneers and Phywood, 1953, **47**, № 10, 24 (англ.)

Популярная заметка о составе и свойствах отвердителей для мочевиноформальдегидных смол, применяемых в качестве клеев при произ-ве фанеры и древесных пластиков. И. Р.

59658. **Некоторые сульфонамидные пластификаторы и воски.** Элони (Some sulfonamide plasticizers and waxes. Aelony David), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 3, 587—591 (англ.)

Описан синтез различных ароматич. сульфонамидов (**I**). Проведено исследование их пластифицирующего действия по отношению к винильным смолам и выяснен

возможность применения I в качестве заменителей воска. Получены I строения: 1) $RSO_2N(C_2H_4OCOR')_2$, где R—фенил, толил, 4-хлорфенил, 2,5-дихлорфенил, 2-нафтил или тиенил; R′ — гептадецил, метил, пропил или пропенил; 2) $RSO_2N(R'')C_2H_4OCOR'$ где R — фенил или толил; R′ — гептадецил, тридецил, ундецил, нонил, гептил, пропил или метил; R″—Н, алкил или фенил; 3) $RSO_2NR'R''$, где R — фенил, толил, *втор*-октилфенил, 2-нафтил, амилнафтил, 2,5-дихлорфенил, тетрагидронафталил или тиенил; R′ и R″ — Н, алкил или алкенил; 4) $R(SO_2NR'R'')_2$, где R — фенилен и R′ и R″ — Н или алкил. Приводится таблица свойств всех синтезированных соединений. Пластифицирующее действие I испытывалось по отношению к сополимеру винилхлорида с винилацетатом (марки VYNW). Образцы пластификатов готовились по рецептуре (в %): 35 пластификатора, 63,5 смолы, 0,5 стеариновой к-ты и 1 основного карбоната Pb. У пластикатов определялись выпотевание пластификатора (на папиросной бумаге), процент удлинения под нагрузкой 70 *кг/см*² и морозостойкость (по эластичности). Воскообразные вещества оценивались по их пригодности в качестве полирующих составов в виде эмульсий воска в воде или гелей в органич. р-рителях (скипидаре, уайт-спирите) С. Ш.

59659. Применение хлорпарафинов и хлорированных ароматических соединений в качестве пластификаторов для поливиниловых соединений. Бек (Chlorparaffine, chlorierte Aromaten und Extender als Weichmacher für Vinylpolymerisate. Beck Gerhard), Kunststoffe, 1954, **44**, № 2, 79—82 (нем.)

Дешевыми пластификаторами с малой миграцией являются некоторые высококипящие углеводороды, которые в сочетании с желатинирующими пластификаторами хорошо совмещаются с поливиниловыми соединениями. Соотношение кол-в этих компонентов определяется в каждом отдельном случае в зависимости от содержания смолы, рода желатинирующих в-в и наполнителей. С поливинилхлоридом хорошо совмещаются хлорированные ароматич. и жирные соединения. Хлорнафталин, благодаря высоким диэлектрич. свойствам, исключительно хорошо показал себя в покрытиях кабелей из поливинилхлорида. Он производит все же слабое пластифицирующее действие. Ди- и полифенилы обладают хорошим желатинирующим действием, низкой способностью диффундировать в экстрагирующие в-ва, малой летучестью и невоспламеняемостью, хорошими диэлектрич. свойствами, слабой склонностью к выпотеванию. Хлорпарафин различных типов с разным содержанием хлора имеет различную вязкость, цвет, совместимость. Вязкие, подобно меду, хлорпарафины пригодны для паст, применяемых для покрытий; более твердые, подобно воску, типы пригодны для этой цели в сочетании с маловязкими пластификаторами из сложных эфиров. Пасты и масса для каландрования, пластификаторы которых содержали до 80% хлорпарафина, не обнаружили по опыту никакой склонности к выпотеванию. Приводятся примеры применения поливинилхлорида, пластифицированного хлорированными углеводородами, и некоторые данные по его переработке на каландрах. Е. Х.

59660. Стабилизаторы поливинилхлорида. Бонфильо (Gli stabilizzanti del cloruro di polivinile. Bonfiglio G.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 4, 293—298 (итал.)

Описан химизм термич. и светового разложения поливинилхлорида, действие стабилизаторов, и приведена сводка основных свойств 55 стабилизаторов, их эффективности и условий применения. Указано влияние пластификаторов на эффективность стабилизаторов. И. Р.

59661. О механизме отверждения термореактивных пластиков (прессматериалов). Канавец И. Ф., Докл. АН СССР, 1954, **95**, № 6, 1271—1274

Приведены результаты исследования механизма превращения смол при переходе их из резола в резитол на разных стадиях изготовления технич. термореактивных пресспорошков. Н. А.

59662. Пресспорошки на основе меламиноформальдегидных смол. Бо (Les poudres à mouler melamine. Bost J.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 7, 41—43 (франц.)

Кратко описано произ-во пресспорошков, технология прессования, причины брака изделий и меры предотвращения его. Приведена сравнительная таблица физ.-мех. и диэлектрич. свойств меламино-, мочевино- и фенолформальдегидного пресспорошков. Н. А.

59663. К вопросу о теории обработки пластических материалов в червячных прессах. Мори, Отоакэ, Игараси (塑性材料のスクリュー押出について．森芳郎，乙竹直，五十嵐啓夫），化學工學，Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 5, 221—227 (япон.; рез. англ.)

Выведено теоретич. ур-ние течения материала в червячных прессах. Е. Х.

59664. Шприцевание пленок и листов. Ковач (The extrusion of film and sheeting. Kovach George P.), Rubber Warld, 1954, **131**, № 3, 369—373; SPE Journal, 1954, **10**, № 4, 24—27 (англ.)

Для шприцевания пленок применяют два типа мундштуков (М): круглые и плоские. Преимущество круглых заключается в их дешевизне и в легкости обеспечения равномерной т-ры по всему периметру. Преимущество плоских М состоит в большей простоте отводящих устройств машины, возможности перерабатывать пластики, которые быстро твердеют (модифицированные полистиролы), и использовании тепла пленки по выходе из мундштука для следующих операций: формование под вакуумом, ламинирование, тиснение. Приводятся общие соображения о конструкции червяков для шприцевания пленок из эфиров целлюлозы, модифицированного полистирола, сополимеров стирола и полиэтилена. Отмечена трудность при работе с круглыми М и даны указания по шприцеванию поливинилхлорида: применять самые лучшие стабилизаторы тепла; употреблять наименее летучие пластификаторы; вводить смазочные в-ва для предупреждения прилипания; сушить материал перед шприцеванием; обеспечить отвод тепла трения; охлаждать червяк. Е. Х.

59665. Непрерывное выдавливание пластмасс. Элерс (Extrusion of plastics. Ehlers W.W.T.H.), Austral. Plastics, 1953, **8**, № 93, 6, 8, 9, 11—15, 23 (англ.)

Описаны основные характеристики процесса непрерывного выдавливания пластмасс на поршневых гидравлич. прессах и червячных прессах. И. Р.

59666. Формование под вакуумом изделий из листовых пластичных масс. Вивиан (Vacuum forming of plastics gains favor. Vivian C. H.), Compressed Air Mag., 1954, **59**, № 4, 108—111 (англ.)

Приведены преимущества формования изделий из листовых термопластичных материалов под вакуумом перед литьем под давлением. Описано изготовление форм и метод формования. Е. Х.

59667. Высокопрочный листовой полистирол. Мак-Рей, Гаррис (High impact polystyrene sheet. McRae F. J., Harris W. D.), SPE Journal, 1954, **10**, № 5, 22—25 (англ.)

Приведены свойства полистирола (I), изготовляемого методом выдавливания на червячных прессах, и методы переработки в изделия (вырубкой и штамповкой, нагревом в пределах 132—163° и последующим формованием). Описано оборудование и формы для формо-

вания под вакуумом, технологич. процесс, отделка изделий из I (лакировка, декалькомания, офсетная или другая печать) и применение I. А. Ф.

59668. Производство труб из жесткого поливинилхлорида методом выдавливания. Часть I. Фишер (Strangpressen von Harl-PVC-Rohren. 1. Teil. Fisher Edwin G.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 4, 183—188 (нем.)

Приведена характеристика компонентов жесткого поливинилхлорида. Описаны конструкции одно- и многочервячных прессов для выдавливания труб и дана типовая рецептура (вес. ч.): поливинилхлорид 100, стеарат кальция 3, тальк 2,5, дифенилтиомочевина 0,5. Л. П.

59669. Основные особенности литья пластмасс под давлением. Гаспар (Facteurs principaux interessant le moulage par injection. Gaspar E.), Ind. Plast. Mod., 1953, **5**, № 6, 54—58 (франц.)

Рассмотрены вопросы производительности машин для литья под давлением, величины давления впрыска, скорости впрыска, величины усилий замыкания формы, соотношения между различными характеристиками процесса литья под давлением (качественные), характеристика технологич. цикла и дефектов изделий. И. Р.

59670. Литье под давлением полистирола. Мерц (Spritzgießen von Polystyrol. Mertz Herbert), Kunststoffe, 1954, **44**, № 5, 204—205 (нем.)

Представлена аналитич. зависимость между т-рой T, уд. объемом v и давлением p при литье термопластичных материалов. На основе графич. интерпретации этой зависимости показаны в общем виде пределы т-р и давлений, в которых возможна переработка термопластичных материалов разного уд. объема на литьевых машинах. Даются практич. указания по составлению графиков зависимости между T, p и v для определенного термопластичного материала и выявлению на их основе оптимальной т-ры и давления, необходимых для литья под давлением готовых изделий с наименьшей затратой времени. Е. Х.

59671. Полистирол с оптимальной текучестью.— (Polystyrene with «built-in» flow styron 688.—), Austral. Plastics, 1954, **10**, № 108, 21, 23 (англ.)

Описаны свойства и применение полистирола общего назначения марки «стирон 688», отличающегося оптимальной текучестью и распределением давления в форме. Приведены технологич. рекомендации по выбору давления и т-ры для литья под давлением. И. Р.

59672. Полистирол, армированный стеклянным волокном. Ги (Le polystyrène renforcé de fibre de verre. Guy H. G.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 4, 16—17 (франц.)

Приведены свойства стеклопластиков на основе полистирола с 40,20,10% стеклянного волокна, а также методы его получения. Стеклопластики могут быть окрашены в различные цвета, изготовляться полупрозрачными и непрозрачными. С. И.

59673. Развитие производства стеклопластиков. Льюбин, Мартин (Advances in reinforced plastics. Lubin George, Martin Maurice), Prod. Engng, 1954, **25**, № 5, 165—169 (англ.)

Описано развитие произ-ва стеклопластиков (I) и приведены примеры применения различных типов смол и армирующих материалов для получения I с показателями в зависимости от назначения изделий. Дана характеристика трех основных способов (выкладки вручную в форме, формования под вакуумом, прессования в металлич. прессформах) произ-ва I. Рассмотрены вопросы конструирования отдельных видов изделий из I, с учетом их водостойкости, теплостойкости, устойчивости к вибрации и огнестойкости. С. И.

59674. Китайский метод производства линолеума. У Го-чжэнь (中國土法製漆希的研究·吳國貞), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1953, 8, № 9, 324 (кит.)

Описана технология произ-ва линолеума, приведена рецептура. Для снижения себестоимости и увеличения производительности труда автор предлагает механизацию ручного труда в произ-ве линолеума. К. Ч.

59675. Ионообменные материалы, их структура, свойства и применение. Шпаусцус (Ionenaustauscher, Ihre Struktur, Eigenschaften und Anwendung. Spauszus Sigmar), Urania (Jena), 1954, **17**, № 7, 249—255 (нем.)

Описана история развития произ-ва ионообменных материалов, их структура, свойства и применение (очистка воды в сахарном произ-ве, в произ-ве стрептомицина и других препаратов, в качестве катализаторов при органич. синтезах, для разделения редких элементов). Т. К.

59676. Синтез ионообменных смол. Грейг (Synthesis of ion exchange resins. Graig Paul N.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1953, **57**, № 3, 67—78 (англ.)

Рассмотрены методы получения (конденсацией и цепной полимеризацией) ионообменных смол и показано значение их набухания для обменных р-ций. Г. В.

59677. Катиониты из хлопка и поливинилфосфата. Дол, Рид, Рейнхардт (Cation exchange materials from cotton and polyvinyl phosphate. Daul George C., Reid J. David, Reinhardt Robert M.), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 5, 1042—1045 (англ.)

Описано фосфорилирование поливинилового спирта, в результате которого получают нерастворимые и растворимые в воде эфиры. Водорастворимые эфиры при р-ции с хлопком дают эффективные катиониты. Л. П.

59678. Получение ионообменных смол и пластмасс из сульфитных щелоков. Опреску (Valorificarea soluţiilor reziduale de la fabricarea celulozei în răşini schimbătoare de ioni şi mase plastice. Oprescu Gh.), Rev. chim., 1954, **5**, № 6, 261—268 (рум.; рез. русс.)

При конденсации лигносульфоновых к-т (I), содержащихся в отходных щелоках (предварительно упаренных) с формальдегидом (II) в присутствии HCl с последующей обработкой образовавшегося нерастворимого геля фурфуролом или уротропином получен катионит с емкостью 2 *мЭ/г*. При конденсации I с полиэтиленимином, напр. в присутствии дихлорэтиленметиламина, получены аниониты. На основе продуктов конденсации лигнина с II, а также с фурфуролом получены прессматериалы с удовлетворительными свойствами, с лучшей характеристикой получены прессматериалы на основе совмещенных лигнинофенолформальдегидных смол. Л. П.

59679. Катионообменные смолы из шеллака. Часть 1. Дхар (Cation exchange resins from shellac. Part. 1. Dhar A. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 5, Sec. B, 384—385 (англ.)

При взаимодействии шеллака, резорцина и параформа (или формалина) в присутствии NaOH образуется гель, который после обработки дает твердую коричневую смолу, обладающую катинообменными свойствами. Описаны рецептура и метод получения смолы. Для получения смолы с большей активностью применяется предварительное сульфирование шеллака. С. Ш.

59680. Промышленное применение ионообменных смол (Совещание в Отделении хим. наук АН СССР) (Июнь 1954 г.) Шемякин Ф. М., Вест. АН СССР, 1954, № 9, 76—78

Краткий обзор докладов на совещании. И. Р.

59681. Ионообменники. Везер (Ionenaustauscher. Waeser Bruno), Kolloid-Z., 1953, **131**, № 1, 41—46 (нем.)

Обзор основной патентной литературы по применению ионообменных смол для водоумягчения, в пром-сти пенициллина, аминокислот, витаминов, плутония, произ-ве солей, к-т, сахара, пектина, формалина, бродильном произ-ве и др., а также обзор важнейших литературных публикаций. Библ. 56 назв. И. Р.

59682. **Клеи, отверждаемые при высоких температурах и токами высокой частоты. Полетика** (Elevated temperature and high frequency glue. Poletika N. V.), Southern Lumberman, 1953, **186**, № 2329, 86, 88, 90 (англ.)

Обзор требований к клеям для слоистых пластиков, отверждаемым при высоких т-рах или ВЧ-токами. И. Р.

59683. **Клеи и склеивание металлов. Трич** (Neuzeitliche Bindemittel und das Kleben von Metallen. Trietsch F. K.), Konstruktion, 1954, **6**, № 4. 135—145 (нем.)

Современные клеи, имеющие промышленное значение, можно разделить на две основные группы: 1) на основе фенольных смол, модифицированных СК или термопластич. винильными производными (редукс); 2) эпоксидных смол (аральдит). Приведены таблицы марок аральдита, отверждающихся при низких и высоких т-рах, методы склеивания и механич. испытаний прочности швов, применение клеев. Н. А.

59684. **Клей для металлов. Филлипс** (Organic bonding metals. Phillips A. L.), Mod. Metals, 1954, **10**, № 4, 57—58 (англ.)

В общих чертах описаны преимущества и свойства клеев для склеивания металла и методы нанесения их. С. Ф.

59685. **Роль эпоксидных смол в современной технике. Прейсверк** (Le rôle des résines éthoxylines dans la technique moderne. Preiswerk), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 6, 31—32, 37—39 (франц.)

Приведены таблицы механич., физ., диэлектрич. свойств эпоксидных смол (аральит) в чистом виде и с наполнителем (кварцевый порошок). Дана таблица прочности на срез соединений различных металлов, склеенных внахлестку в начальном состоянии и после воздействия различных т-р (от +140 до −60°), а также различной относительной влажности и т-ры окружающей среды. Е. Х.

59686. **Применение меламиновых смол в деревообрабатывающей промышленности. Плат** (Melaminharze in der Holzindustrie. Plath Erich), Holztechnik, 1954, **34**, № 1, 9—12 (нем.)

Описано применение меламиноформальдегидных смол в смеси с мочевиноформальдегидными смолами для склейки, стойкой в кипящей воде, фанеры. Приведены рецепты клеевых составов. Т. И.

59687. **Карбамидные смолы и их применение в мебельной промышленности. Забродкин А. Г.,** Деревообрабат. пром-сть, 1955, № 10, 3—5

Кратко описаны синтетич. клеи и их свойства. Особо отмечены и подробно охарактеризованы карбамидные клеи, как наиболее перспективные для использования в мебельной пром-сти. З. И.

59688. **Добавки к мочевиноформальдегидным клеям. Сорса, Хейккиля** (Karbamidiliimojen jatkaminen. Sorsa B., Heikkilä P.), Paperi ja puu, 1954, **36**, № 7, 305—306, 308 (фин.; рез. англ.)

Для удешевления склеивания мочевиноформальдегидными клеями приводятся опытные данные по применению пшеничной муки в качестве наполнителя. М. Т.

59689. **Применение пластмасс в электротехнике. Рейнолдс** (Plastics applications in international business machines. Reynolds F. W.), Soc. Plast. Engng J., 1953, **9**, № 5, 23—27 (англ.)

Описано применение пластмасс (фенольных и карбамидных смол, ацетобутирата целлюлозы, метилметакрилата, виниловые пластики и найлон) для изготовления различных электротехнич. деталей. С. П.

59690. **Теплопроводность и звукопоглотительная способность пустотелых строительных панелей с сотообразным бумажным заполнением. Фахи, Данлап, Сейдл** (Thermal conductivity of paper honeycomb cores and sound absorption of sandwich panels. Fahey D. J., Dunlap M. E., Seidl R. J.), Southern Pulp and Paper Manufact., 1953, **16**, № 9, 40, 44, 46, 48, 50 (англ.)

Исследованы конструкции и свойства строительных пустотелых панелей с сотообразными серединками из бумаги, облицованных рубашками из фанеры или твердых древесноволокнистых плит. Материалом для серединок служит крафтбумага, пропитанная 15% (к общему весу) водорастворимой фенольной смолой и склеенная фенольным клеем. Для повышения термоизоляционных качеств сотовые ячейки заполняли смолами или гранулированными наполнителями. М. М.

59691. **Жидкие теплоносители. Вальтер** (Liquid heat carriers. Walter Leo), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 6, 218—220 (англ.)

Для более равномерного охлаждения и обогрева оборудования, применяемого в произ-ве пластмасс, в последнее время пользуются жидкими теплоносителями: водой (миним. рабочая т-ра 5°, максим. т-ра 232°), маслами (миним. 38°, максим. 288°), хлорированными дифенилами (миним. 10°, максим. 316°), арилсиликатами (миним. −17,8°, максим. 343°), смесью дифенила с окисью дифенила (миним. 21°, максим. 371°), тетракрезилсиликатом (миним. 10°, максим. 427°), эвтектич. солями (миним. 160°, максим. 648°). Приведены схемы подводок теплоносителей к оборудованию и дано описание автоматич. контроля т-ры машин и аппаратов. Л. П.

59692. **Каландры. Браун** (Machines de calandrage. Brown Joseph), Ind. plast. mod., 1954, **6**, 27—29 (франц.)

Рассмотрены схемы расположения валков каландров с точки зрения обеспечения равномерности толщины выпускаемой ими тонкой пленки из поливинилхлорида (0,04—0,08 *мм*). Е. Х.

59693. **Изготовление крупногабаритных прессформ. Андрас** (Large mold construction. Andres John), Soc. Plast. Engrs. J., 1953, **9**, № 6, 6—7, 74 (англ.)

Даны указания по рациональному проектированию и изготовлению крупногабаритных прессформ для пластмасс. И. Р.

59694. **Автоматические высокоскоростные литьевые машины. Мосло** (Automatic high speed injection molding. Moslo Ernest P.), SPE Journal, 1954, **10**, № 5, 12—14, 16, 50—51 (англ.)

Кратко описана гидравлич. система машины-автомата (масляный резервуар, насос, регулирующие, предохранительные и соленоидо-управляемые распределительные клапаны) и указаны основные требования, предъявляемые к ней. Описаны две конструкции пресс-форм, а также принцип предохранения пресс-форм от повреждения в случае, если в них остается от предыдущей операции изделие, или если на контактирующей поверхности остается пленка пластического материала. Е. Х.

59695. **Вспомогательное оборудование для качественного изделий из пластических масс методом литья под давлением. Рам** (Accessory equipment for quality molding. Rahm W. E.), (SPE Journal, 1954, **10**, № 5, 20—21 (англ.)

Для обеспечения высокого качества изделий необходимы: 1) сушилка для подсушки термопластичного

материала перед загрузкой его в бункер литьевой машины; 2) устройство для подачи в каналы пресс-формы жидкости для регулирования т-ры пресс-формы; 3) терморегуляторы для регулирования т-ры цилиндра и сопла; 4) оборудование для измельчения отходов и их просеивания. Желательно дополнительное оборудование: 1) весовые дозаторы; 2) загрузчики бункеров; 3) штампы для срезания литников; 4) рентгеновский аппарат для проверки наличия в непрозрачных изделиях пузырей и др. Е. Х.

59696. Металлизация изделий из пластмасс. Хизингер (Praktische Erfahrungen beim Metallisieren von Kunststoff-Artikeln. Hiesinger L.), Kunststoffe, 1953, 43, № 12, 547—548 (нем.)

59697. Облагораживание пластических масс. Оволокнение. Эскаль (Veredelung von Kunststoffen. Das Beflocken. Escales Erich), Umschau, 1953, 53, № 24, 744—745 (нем.)

Для оволокнения пластмассы на ее поверхность, предварительно покрытую слоем клея, наносят тончайшие волокна или пыль электростатич. методом. При этом волокна закрепляются в слое клея очень прочно вертикально к поверхности изделия. Главным образом применяются нарезанные или молотые природные и искусств. волокна длиной 0,35—2 *мм* с титром 3—8 денье. На 1 *м²* расходуется 50 *г* волокна средней длины. Их влажность ~13%, так как слишком влажные или сухие волокна плохо наэлектризовываются. Покрытия можно производить мелкими частицами (пылью) кожи, смолы, графита, стекла и т. д. на различные материалы (бумага, дерево, резина, кожа, ткани, камни, металлы, стекло и пластмассы). После оволокнения и высыхания клея удаляют посредством щетки излишние, неприклеившиеся частицы. Имеются агрегаты для непрерывного оволокнения рулонных материалов (пленка, бумага, ткани), в которых, помимо электростатич. установки, имеются устройства для нанесения клея и регулировки толщины его слоя, удерживания надлежащей ширины материала, сушки клея, очистки поверхности и намотки готового материала. Находящиеся в работе агрегаты имеют часовую производительность до 1500 *м²* в 1 *час* при возможной ширине материала 160 *см*. Е. Х.

59698 К. Силиконы. Кубо и др. (シリコーン. 久保輝一郎等. 日刊工業新聞社, 167 頁, 330 圓. Никкан когё симбунся, 1954, 167 стр., 330 иен) (япон.)

59699 К. Ионообменные смолы и их применение в промышленности. Эккеларс (Les echangeurs d'ions et leur utilisation dans l'industrie. Ecchelaers Robert. Paris, Eyrolles, 1954, 196 p., ill., 1.800 fr.) (франц.)

59700 П. Полимеры 3-винилпирена. Флауэрс (Polymers of 3-vinylpyrene. Flowers Ralph G.) [Canadian General Electric Co., Ltd.]. Канад. пат. 508754, 4.01.55

Для получения гомополимеров 3-винилпирена мономер нагревают в присутствии инициатора полимеризации при т-ре 45—200°. Б. К.

59701 П. Полимер бицикло-(2,2,1)-2-гептена. Андерсон, Мерклинг (Polymeric bicyclo-(2,2,1)-2-heptene. Anderson Arthur William, Merckling Nicholas George) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2721189, 18.10.55

Патентуется твердый в обычных условиях полибицикло-(2,2,1)-2-гептен, не плавящийся при нагревании до т-ры разложения, равной 300°. А. Ж.

59702 П. Способ получения термостабильного полистирола (Procédé pour la préparation de polystyrène stable à chaud) [Chemische Werke Huls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1052239, 22.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2548 (нем.)]

Термостабильный полистирол получают полимеризацией (в блоке, р-ре, эмульсии, суспезии) стирола при 100—180° с 0,01—5% перекиси *трет*-бутила и (или) *трет*-дибутилпероксибутана $(CH_3)_3CO-O-C(C_2H_5)-(CH_3)-O-O-C(CH_3)_3$ также с добавкой обычных катализаторов полимеризации. Смесь (в вес. ч.) 200 воды, 100 стирола, 1,5 $BaSO_4$ и 0,12 перекиси *трет*-бутила нагревают 9 час. при 120° в атмосфере N_2 при перемешивании, полимер промывают и высушивают. Ю. В.

59703 П. Модифицированные композиции из политетрафторэтилена и изделия на их основе (Modified polytetrafluoroethylene compositions and products related thereto) [E. I. Du Pont de Nemours & Co.], Англ. пат. 726506, 16.03.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 6, 253 (англ.)]

Политетрафторэтилен или полихлортрифторэтилен смешивают с мелкораздробленным углеродом, прессуют и спекают при т-ре >300°. Полученная композиция имеет меньшую усадку при спекании. Б. К.

59704 П. Полимер 1-хлор-1,2-дифторэтилена. Ру, Ректор (Polymeric 1-chloro-1,2-difluoroethylene. Ruh Robert P., Rector Marion R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2716109, 23.08.55

Патентуется кислото-, щелоче- и влагостойкий твердый полимер 1-хлор-1,2-дифторэтилена, легко плавящийся и растворимый в обычных органич. р-рителях, инертный к окислению и термич. деструкции. Б. К.

59705 П. Пластифицированный поливинилхлорид, содержащий нелетучий экстракт нефти. Уинклер (Polyvinyl chloride organosol compositions containing a non-volatile extract of petroleum. Winkler De Loss E.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 507247, 9.11.54

Композиция содержит 100 вес. ч. тонкодисперсного поливинилхлорида, суспендированного в гомог. жидком р-рителе, состоящем из 50—300 вес. ч. (или 80—120 вес. ч.) летучего жидкого углеводорода (т. кип. 35—250°) и пластификатора, в состав которого входит 40—150 вес. ч. (или 50—120 вес. ч.) совмещающегося с другими компонентами сложного эфира, и экстракт, получаемый при обработке нефти высокополярным р-рителем. Эфир и экстракт имеют (каждый) т. кип. >125°/1 *мм*. Кол-во экстракта таково, что он образует с эфиром гомог. смесь и присутствует в кол-ве ⩾20% от эфира. Исходный полимер имеет⩾90% элементарных звеньев винилхлорида и имеет мол. в>20 000. Так, напр., композиция содержит в указанных выше соотношениях сополимер 97% винилхлорида и 3% винилацетата, смесь ксилола и лигроина с т. кип. 100—150°, ди-(2-этилгексил)-фталат и экстракт, получаемый при очистке нефти по методу Эделиану, с т. кип. 150—300°/1 *мм*. А. Ж.

59706 П. Кристаллические полимеры. Кун (Crystalline polymeric resins. Kuhn Leroy B.) [The Firestone Tire & Rubber Co.] Канад. пат. 508798, 4.01.55

Для облегчения кристаллизации линейного полимера на основе 2,3-дихлорбутадиена-1,3 или сополимера его с меньшим кол-вом других ненасыщ. соединений полимер обрабатывают хлором, взятым в кол-ве 2—10 вес.% от полимера. Б. К.

59707 П. Стабилизация полиметилвинилкетона. Скейст, Мак-Фарлан (Stabilizing polymerized methyl vinyl ketone. Skeist Irving, McFarlane Samuel B.) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 509904, 8.02.55

Латекс, получаемый при полимеризации метилвинилкетона в присутствии персульфатного инициатора, имеющего кислую р-цию, стабилизируют добавлением 2—20-кратного (против стехиометрич.) кол-ва щел.

в-ва (напр., 10—20-кратное кол-во $NaHCO_3$) для нейтрции инициатора и коагуляции полимера, который затем обезвоживают. А. Ж.

59708 П. Листы и изделия из полиметилметакрилата (Polymethyl methacrylate sheets and articles) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Автрал. пат. 163652, 14.07.55

Для произ-ва листов из полиметилметакрилата метилметакрилат полимеризуют в блоках в присутствии инициатора—азосоединения и 0,01—0,1 вес. % незамещ. алкантиола. Б. К.

59709 П. Способ получения смоляных композиций. Хинце (Verfahren zur Herstellung von Kunstmassen. Hintze Otto E.) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 924399, 3.03.55

Для получения смоляных композиций полимеры или сополимеры эфиров акриловой или метакриловой к-т нагревают с жирными маслами при т-ре>150°. При необходимости, в композицию можно вводить до или во время нагревания природные или синтетич. смолы. Напр., 140 вес. ч. сополимера 85 вес.% гексилметакрилата и 15 вес.% бутилакрилата растворяют при 160° в 200 вес. ч. льняного масла, предварительно прогретого при 280—285° в течение 5 час., и полученный р-р нагревают некоторое время при 240—280°. Получаемые композиции применяют в качестве литьевых масс, связующих, замазок, лаков и клеев. А. Ж.

59710 П. Способ получения блочных полимеров N-винилкарбазола. Фикенчер, Фриккер (Verfahren zur Herstellung von Blockpolymerisaten des N-Vinylcarbazols. Fikentscher Hans, Fricker Rolf) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 931731, 16.08.55

Способ получения блочных полимеров N-винилкарбазола отличается тем, что процесс полимеризации N-винилкарбазола проводят под высоким давлением в атмосфере инертного газа и в отсутствие кислорода воздуха. 6 *кг* чистого N-винилкарбазола расплавляют при 80°, загружают в автоклав и перемешивают с 0,01% азо-ди-(*изо*-бутиронитрила) и 0,02% перекиси *трет*-бутила. В автоклав вводят параллельно расположенные металлич.пластины с интервалом между ними 20*мм*, подают азот до давл. 50 *атм* и содержимое автоклава нагревают до 80°; через 30 мин. начинается процесс полимеризации, который вызывает заметный подъем т-ры (через 10 мин. до 250—300°), После охлаждения из автоклава извлекают прочные плиты из поливинилкарбазола толщиной 20 *мм*, которые после полировки становятся прозрачными. Полимер имеет константу Фикенчера 70—80, размягч. 200° и диэлектрич. свойства близкие к полистиролу. Отходы полимера после измельчения перерабатывают в изделия литьем под давлением или прессованием. Б. К.

59711 П. Способ получения полимеров. Шустер, Гем (Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten. Schuster Curt, Gehm Robert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932699, 8.09.55

Исходными в-вами для получения полимеров являются соединения, содержащие в молекуле несколько винильных групп и несколько четвертичных аммониевых групп, атом N которых находится в составе гетероцикла, соединенного в свою очередь с винильными группами. Патентуется также способ сополимеризации указанных в-в с другими полимеризующимися мономерами. Напр., 94 вес. ч. N-винилимидазола обрабатывают 102 вес. ч. *бис*-хлорметил-диметилбензола в среде 200 вес. ч. бзл., в течение 10 час. при 50—60°, отделяют р-р. и после удаления р-рителя получают 195 ч. *бис*четвертичного аммониевого соединения. Отдельно растворяют 94 вес ч. N-винилимидазола в 100 вес. ч. конц. HCl, в полученный р-р вводят 42 вес. ч. описанного выше продукта добавляют 3 вес. ч. 30%-ной H_2O_2 и полимеризуют в течение 3 час. при 50°. Полученный хрупкий светлокоричневый гель способен сильно набухать в воде. Полимеры используют как вспомогательные в-ва в текстильной пром-сти. А. Ж.

59712 П. Способ улучшения свойств сополимеров акрилонитрила. Тесмар (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Acrylnitrilmischpolymerisaten. Tessmar Klaus) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 919140, 14.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 35, 8276 (нем.)]

Способ состоит в том, что до, во время или после полимеризации добавляют малеиновую к-ту и (или) ангидрид в кол-ве до 5%. В качестве исходного продукта используют смесь акрилонитрила с эфирами метакриловой к-ты и низших спиртов. Продукты используют для получения пластин, формованных изделий и органич. стекла. М. А.

59713 П. Растворы полиакрилонитрила и способ их формования. Мак-Клеллан (Acrylonitrile polymer solutions and process of shaping the same. McClellan William R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2716093, 23.08.55

Полимер, содержащий ≥85% связанного акрилонитрила, растворяют в смеси содержащей (в вес % от р-ра) 5—35 воды, 32—50 соли, конц. водн. р-р, которой является р-рителем для полиакрилонитрила и 15—35 нейтр. органич. оксисоединения, жидкого при 25° и смешивающегося при этой т-ре с водой в любом соотношении. Органич. оксисоединение содержит только атомы O, H и не более 6 атомов C, причем на один атом O приходится 1—3 атома C. Кол-во растворенного полимера составляет 8—25 вес % от р-ра или 25—100 вес % от растворенной соли. Б. К.

59714 П. Изготовление изделий из полиакрилонитрила. Ранс (Making articles from polyacrylonitrile. Rance G. H.) Австрал. пат. 163505, 7.07.55

Способ изготовления формованных изделий заключается в том, что р-р полимера или сополимера акрилонитрила в водн. р-ре соли поливалентного металла коагулируют и погружают изделие (до высушивания) в водн. р-р в-ва, служащего для удаления ионов поливалентного металла, содержащихся в изделии, полученном при коагуляции. После удаления соли изделие высушивают. Сополимер акрилонитрила содержит ≥85%, связанного акрилонитрила и ≤15% другого ненасыщ. соединения с одной двойной связью. Б. К.

59715 П. Способ получения гомогенных сополимеров. Плас, Дейк (Process for preparing copolymers of substantially homogeneous composition. Plas Franciscus J. Fredericus, van der, Dijk Christiaan P.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 508610, 28.12.54

Способ произ-ва гомог. сополимера из двух различных мономеров (стирола и метилметакрилата или винилиденовых мономеров, каждый из которых содержит одну группу $CH_2=C<$), имеющих различную скорость полимеризации, состоит в том, что смесь мономеров полимеризуют в присутствии перекисного инициатора при т-ре кипения, добавляя к полимеризуемой смеси через определенный период дополнительное кол-во смеси, содержащей инициатор, непрерывно удаляя часть реакционной массы, содержащую полученный полимер, и поддерживая объем реакционной смеси постоянным. Соотношение компонентов в периодически вводимой смеси соответствует соотношению компонентов в получаемом сополимере. Соотношение компонентов и скорость введения смеси контролируются постоянством коэфф. рефракции, т-ры кипения или поверхностного натяжения реакционной смеси. Б. К.

59716 П. Продукты полимеризации акрилонитрила. (Acrylonitrile polymerization products) [American

Cyanamid Co.]. Англ. пат. 721688, 12.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 3, 160 (англ.)]

Аминированные сополимеры акрилонитрила, ненасыщ. эпоксисоединения с этиленовой связью и одного или нескольких модифицирующих мономеров получают сополимеризацией мономеров с последующей обработкой сополимера аммиаком или амином. Продукты легко окрашиваются кислотными красителями. Ю. В.

59717 П. Тройные сополимеры акрилонитрила 1-винилимидазола и мономера, содержащего связь >C = C< (Terpolymers of acrylonitrile, 1-vinylimidazole and a third different monomer containing the >C = C< linkage) [Chemstrand Corp.], Англ. пат. 723558, 9.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 198 (англ.)]

Тройные сополимеры из 50% акрилонитрила, 2% 1-винилимидазола и 1—18% мономера, имеющего связь >C = C<, напр. винилацетата, легко окрашиваются кислотными красителями и применяются для изготовления покрытий, волокна (самостоятельно или в комбинации с полиакрилонитрилом) и т. п. Ю. В.

59718 П. Полимеры эфиров N-карбамиламидов кислот. Тони (Polymers of n-carbamylamic acid esters. Tawney Pliny O.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2721186, 18.10.55

Патентуется сополимер эфира, полученного из алифатич. многоатомного (не третичного) спирта и N-карбамилмоноамида малеиновой к-ты, и сополимеризующегося этиленового производного, содержащего по крайней мере одну концевую этиленовую группу, причем в случае присутствия нескольких этиленовых групп, двойные связи не являются сопряженными. В качестве многоатомного спирта можно использовать касторовое масло. А. Ж.

59719 П. Модифицированные смолы на основе окиси этилена (Modified ethylene oxide resins) [Standard Telephones and Cables Pty. Ltd]. Австрал. пат. 164937, 15.09.55

Синтетические смолы получают при взаимодействии производных окиси этилена, содержащих в молекуле одну или две эпоксидные группы с ангидридами по крайней мере двуосновных к-т и с аминами. А. Ж.

59720 П. Эпоксидные смолы (Epoxy resins) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Австрал. пат. 165354, 6.11.55

Композиция, имеющая продолжительный период текучести и улучшенные характеристики по прочности на удар, в отвержденном состоянии содержит полиэфирную смолу эпоксидного типа и отверждающий агент, полученный при р-ции ненасыщ. алифатич. нитрила, имеющего ⩽4 атомов C, с алифатич. амином или полиамином, имеющим ⩾1 атома H, соединенного с атомом N аминогруппы. Г. М.

59721 П. Полиэфиры (Polyesters) [British Celanese Ltd]. Австрал. пат. 164128, 28.07.55

Для получения линейных полиэфиров дикарбоновую к-ту конденсируют с циклич. карбонатом гликоля. Б. К.

59722 П. Способ получения продуктов совместной полимеризации. Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung von Interpolymerisationsprodukten. D'Alelio Gaetano Francis) [Allgemeine Elektricitäts Ges.]. Пат. ФРГ 930287, 14.07.55

Способ получения продуктов совместной полимеризации отличается тем, что по крайней мере одну ненасыщ. (модифицированную или немодифицированную) алкидную смолу полимеризуют вместе с одним или несколькими ненасыщ. простыми эфирами. Напр., смесь 18 ч. ненасыщ. алкидной смолы из итаконовой к-ты и этиленгликоля и 2 ч. диаллилового эфира нагревают в течение 60 час. при 65° в присутствии 0,2 ч. перекиси бензоила. Образуется твердый неплавкий нерастворимый бесцветный полимер. А. Ж.

59723 П. Полифумарат этиленгликоля и диэтиленгликоля. Бракш (Polyfumarate of ethylene glycol-diethylene glycol. Brucksch William F., Jr.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 508780, 4.01.55

Патентуется растворимый, плавкий полифумарат этиленгликоля и диэтиленгликоля с мол. отношением этиленгликоля к диэтиленгликолю в пределах 3 : 1—9 : 1. Б. К.

59724 П. Смешанные алкидные смолы. Шектер, Уилан (Alkyd mixed esters. Shechter Leon, Whelan John M., Jr) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 507035, 2.11.54

Патентуется смешанный эфир многоатомного спирта, двуосновной к-ты и полимерного продукта р-ции кетена с ненасыщ. альдегидом акрилового ряда. Кол-во последнего компонента таково, что карбоксильные составляющие продукта р-ции кетена с альдегидом присутствуют в кол-ве ⩾4% общего кол-ва COOH-групп, взятых в р-цию, причем для вычисления мол. вес продукта р-ции принимается равным сумме мол. весов кетена и альдегида. В состав смолы можно также вводить к-ты жирных масел. Для получения смолы вначале обрабатывают ненасыщ. альдегид кетеном в присутствии катализатора (Фриделя-Крафтса или активных глин) и продукт р-ции используют затем для конденсации с остальными компонентами. А. Ж.

59725 П. Смолообразные производные фенолальдегидов. Соренсон (Resinous phenol-aldehyde derivatives. Sorenson Ben Edmund) [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2705704, 5.04.55

Патентуется полимер ф-лы (I), где: R и R^1—H, алкил, алкенил, циклогексил, арил или алкарил; R^2—H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5 или $-CH_2OX$ (X-алкил, алкенил или арил); R^3—2-валентный радикал ф-лы CH_2, CH_3CH, C_2H_5CH и $н$-C_3H_7CH—остаток алифатич. альдегида, содержащего 1—4 атома C; R^4 — одновалентный алкил—остаток алифатич. одноатомного спирта; $n \geqslant 1$ и $x \geqslant 1$. А. Ж.

59726 П. Способ получения фенопластов. Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung von Phenoplasten. D'Alelio Gaetano F.) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 916119, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1856 (нем.)]

Предлагаемый способ отличается тем, что помимо фенолов и альдегидов в конденсацию вводят также нитромочевину или ее соли. Напр., 94 ч. фенола, 89 ч. CH_2O и 1 ч. нитромочевины кипятят 1 час и выделившийся продукт конденсации обезвоживают при 100° под вакуумом. Образуется твердая, хрупкая смола, применяемая для получения прессматериалов и лаков. Скорость отверждения смол можно регулировать дозировкой нитромочевины или ее солей. М. А.

59727 П. Отверждение фенольных смол (Hardening phenol resins) [Chemische Werke Albert]. Австрал. пат. 164081, 28.07.55

Процесс отверждения фенольных смол улучшается при добавлении к подобным смолам одной или нескольких солей 2- или 3-валентных металлов (за исключением щел. -зем. металлов) и соединений, обладающих кето-енольной таутомерией. Б. К.

59728 П. Производство пресскомпозиций. Л а в (Molding composition production. L o v e B u r t o n) [Allied Chemical & Due Corp.]. Канад. пат. 509869, 8.02.55

Для получения аминопластов волокнистый наполнитель пропитывают водн р-ром аминоальдегидной смолы, высушивают, измельчают в порошок, часть которого смешивают с определенным кол-вом пигмента (0,1—100 вес.% от первоначально взятого порошка); полученную пигментированную композицию смешивают с оставшимся кол-вом пресспорошка. А. Ж.

59729 П. Аминоформальдегидные смолы, модифицированные солями карбамилгуанидина. Н а д ь (Amino-formaldehyde resins modified by carbamylguanidine salts. N a g y D a n i e l E.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509203, 18.01.55

Стабильная быстроотверждающаяся композиция содержит плавкую термореактивную мочевино- или меламиноформальдегидную смолу и 0,25—1,5% ускорителя, представляющего собой соль незамещ. ацилгуанилмочевины или ацилкарбамилгуанидина, ацильный радикал которых является производным органич. к-ты, имеющей константу диссоциации $\leqslant 10^{-5}$, как напр., нейтр. сульфат ацетилкарбамилгуанидина. Подобные композиции используют в качестве клеев. А. Ж.

59730 П. Растворители для тиомочевиноформальдегидных смол. Ш т а у д и н г е р, В а г н е р (Lösungsmittel für Thioharnstoff-Formaldehyd-Harze. S t a u d i n g e r H., W a g n e r K u n o). Пат. ФРГ 910326, 3.11.55

В качестве р-рителей используются в-ва, обычно применяемые в качестве р-рителей для полиакрилонитрила, как напр. диметилформамид или расплавленный капролактам, также в смеси с инертными разбавителями — ароматич. углеводородами, простыми и сложными эфирами, алифатич. галоидоуглеводородами, ацетоном или тетрагидрофураном. Напр., 1 ч. метилентиомочевины, нерастворимой в обычных р-рителях, нагревают в течение 15 мин. при 40°с 10ч. диметил-формамида Полученный прозрачный низковязкий р-р можно разбавлять бензолом, ацетоном или CCl_4, добавляя $\leqslant 2$ объемов разбавителя. При добавлении небольшого кол-ва воды или спирта выпадает нерастворимая смола. А. Ж.

59731 П. Продукты реакции многоатомного спирта и производных триазина и способ их получения. Ш е ф е р (Reaction products of a polyhydric alcohol and a triazine derivative and method of preparing the same. S c h a e f e r F r e d e r i c C.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508088, 14.12.54

Синтетическую композицию получают при переэтерификации производных триазина ф-лы $C(NR_2) = NC(OR') = NC(OR') = N$ (где R—H или одновалентные углеводородные радикалы и R'—одновалентный углеводородный радикал) и многоатомного спирта, имеющего первичные и вторичные OH-группы, которые являются единственными реакционноспособными группами спирта. Синтетич. композиция может быть получена, напр., при взаимодействии 2-амино-4,6-диалкокси-1,3,5-триазина с двухатомным спиртом или 2-амино-4,6-диметокси-1,3,5-триазина и триэтиленгликоля. Б. К.

59732 П. Химические продукты (Chemical products) [Du Pont de Nemours and Co., E. I.]. Англ. пат. 722258, 19.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2946, 874 (англ.)]

Новые полиамины, используемые как клеи, маслодиспергирующие средства, связующие для малярных и типографских красок, представляют собой продукты р-ции аммиака и аминов с в-вами, содержащими повторяющиеся эпоксидные группы с мол. в. 800—1500. М. Г.

59733 П. Способ получения азотсодержащих продуктов конденсации. К ё л е р (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten. K ö h l e r F r a n z) [Röhm and Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 930779, 25.07.55

Способ получения азотсодержащих полимеров состоит в том, что производные триазинов, напр., алкил-, алкенил-, арил- или аралкилзамещенные триазины (в частности, аминотриазины), содержащие по крайней мере одну свободную аминогруппу, нагревают с α,β-ненасыщ. монокарбоновыми к-тами при 100—200°. Р-цию можно также проводить в присутствии аминопроизводных ф-лы $NH_2C(=X)NR'(R'')$, где X—атом O, S или NH-группа, R' и R''—H, алкил, алкенил, аралкил или арил. 60 ч. мочевины, 384 ч. меламина и 288 ч. безводн. акриловой к-ты смешивают (т-ра самопроизвольно поднимается до 80°), полученный твердый продукт растирают и нагревают 3 часа при 120—150°. Образуется рассыпчатая масса, растворимая в горячей воде, и практически не содержащая свободной акриловой к-ты. А. Ж.

59734 П. Способ получения водорастворимых азотсодержащих продуктов конденсации. Б р о д е р с е н, К в е д ф л и г (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten. B r o d e r s e n K a r l, Q u a e d v l i e g M a t t h i a s) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 3926, 18.08.54

Способ отличается тем, что N-метилолациламид конденсируют с мочевиной или ее производными при повышенной т-ре, предпочтительно в присутствии катализаторов. Смесь (в. ч.) 90 мочевины, 450 N-метилолформамида и 30 конц. HCl медленно нагревают до 190°. После отгонки 125 ч. воды остается 380 ч. сиропообразного растворимого в воде продукта, который можно использовать в качестве мягчителя для клеев подобно глицерину. А. Ж.

59735 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации. К ё л е р (Verfahren zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte. K ö h l e r F r a n z) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929278, 23.06.55

Для получения смол аминосоединения ф-лы $H_2NC(=X)NR'R''$ конденсируют с одной или несколькими α, β-ненасыщ. к-тами ф-лы $R'C(R'') = C(R''')COOH$ в присутствии или отсутствие инертных р-рителей при 100—130°. В ф-лах R', R'' и R''' — H, алкил, алкенил, аралкил или арил и X — атом O, S или NH-группа. Напр., 144 ч. безводн. акриловой к-ты и 240 ч. мочевины нагревают при 120—135°. После энергичной р-ции (охлаждать во избежание выброса; т-ра поднимается самопроизвольно до 145°) нагревают 2 часа при 120—125°. Образуется прозрачная, неподвижная при ~20° масса. 10%-ный водн. р-р полимера имеет pH 4,8, вязкость 1,28 *спуаз* и т-ру размягчения по Кремер-Сарнову 30°. Продукты подобного типа используют как вспомогательные в-ва в бумажной и текстильной промышленности. А. Ж.

59736 П. Поликонденсация аминокислот (Polycondensation of amino-acids) [Perfogit Societa per Azioni]. Австрал. пат. 163664, 14.07.55

Процесс непрерывной поликонденсации аминокислот состоит в том, что аминокислоты расплавляют и непрерывно пропускают тонкий слой расплавленных аминокислот через нагретую зону конденсации; образующаяся вода свободно удаляется из зоны конденсации. Продукт выдерживают в реакционной зоне до получения полимера с желаемой степенью конденсации и с определенной вязкостью. Б. К.

59737 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов конденсации. Ш л а к (Verfahren zur Her-

stellung von hochmolekularen Polykondensationsprodukten. Schlack Paul) [Farbwerke Hoechst A. -G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 929995, 7.07.55

Для получения высокополимеров полиамиды, полиэфиры или полиэфирамиды с относительно невысокой степенью конденсации, после удаления сравнительно легко отщепляющейся при нагревании (под давлением) воды, обрабатывают сероокисью углерода до достижения равновесия или желаемой степени конденсации. Р-ции проводят в присутствии третичных аминов, таким образом что COS циркулирует через реакционную массу. А. Ж.

59738 П. Способ получения синтетических линейных полимеров. Катлин (Verfahren zur Herstellung synthetischer linearer Polymerer. Catlin Willard E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 932520, 1.09.55

Способ получения полимеров состоит в том, что диизотиоцианаты ф-лы SCN—R—NCS (R—2-валентный углеводородный остаток) взаимодействуют с эквивалентным кол-вом в-ва ф-лы HXR'XH(R' — 2-валентный алкильный или арильный остаток, который может также содержать простую эфирную группу (X — O или S). Р-цию проводят в две стадии, нагревая вначале смесь реагентов в атмосфере инертного газа при 90—170° до затвердевания и затем при более высокой т-ре (~250°) до тех пор, пока полимер не приобретет способность образовывать нити при вытягивании. В реакционную смесь можно также вводить 3—5 мол.% (от диизотиоцианатов) монофункциональных изо- или изотиоцианатов, спиртов или меркаптанов. Напр., смесь 60,54 ч. декаметиленгликоля и 69,57 ч. гексаметилендиизотиоцианата нагревают в токе N_2 при 125° до смешения двух первоначально образующихся слоев, затем еще 1 час при 125° и 3 часа при 200°. Светлокоричневый каучукоподобный полимер плавится при 170°, формуется при 100° и растворим только в горячем феноле. А. Ж.

59739 П. Способ получения устойчивых растворов смешанных полиамидов. Герлих (Verfahren zur Herstellung von beständigen Lösungen aus Mischpolyamiden. Gerlich Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932202, 25.08.55

Устойчивые р-ры смешанных полиамидов (из солей диаминов и дикарбоновых к-т и аминокарбоновых к-т, напр. из адипиновокислого гексаметилендиамина и ε-аминокапроновой к-ты) в гликолях (этиленгликоле, пропиленгликоле, 1,2-или 1,4- бутиленгликоле) получают добавлением к р-ру небольших кол-в фенола (крезола, ксиленола). 15 ч. смешанного полиамида из адипиновокислого диаминодициклогексилметана растворяют при нагревании в 80 ч. 1,2-пропиленгликоля и к р-ру добавляют 5 ч. ксиленола. Р-р при обычной т-ре мазеподобен, но становится жидким при 40—50°. К 100 ч. р-ра добавляют 10—15 ч. фенолформальдегидной смолы; полученный лак применяют для покрытия металлич. поверхностей, особенно для эмалирования медных проводов Покрытия сушат при 180—200°. Ю. В.

59740 П. Способ получения устойчивых растворов смешанных полиамидов. Мюллер (Verfahren zur Herstellung von beständigen Lösungen aus Mischpolyamiden. Müller Alfred) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932203, 25.08.55

В качестве р-рителя для смешанных полиамидов применяют смесь хлорированных углеводородов и спиртов. к которой прибавляют небольшое кол-во фенолов. Напр., 20 ч. смешанного полиамида (из адипиновокислого гексаметилендиамина, капролактама и адипиновокислого диаминодициклогексилметана) растворяют на холоду или при нагревании в 80 ч. смеси, содержащей 40% метанола, 50% хлороформа или метиленхлорида и 5—10% ксиленола. Подобные р-ры устойчивы при хранении и при охлаждении не склонны к желатинизации. М. А.

59741 П. Способ получения эластичных лент или щетины из полиамидов. Вендерот (Verfahren zur Herstellung gummielastischer Borsten oder Bändchen aus Polyamiden. Wenderoth Hermann). Пат. ГДР 9570, 4.04.55

Для получения эластичных лент или щетины из полиамидов, не замещенных у атома N, последние обрабатывают (или экстрагируют) разб. водн. р-ром ароматич оксисоединения, высушивают и затем вытягивают. Ленту размером 125 × 0,25 × 0,02 *см* из поликапролактама нагревают 1 час при 95° в 4%-ном р-ре фенола, прополаскивают, нагревают 2 часа, в дистилл. воде при 95° и высушивают. Обработанную ленту (длина 92 *см*) вытягивают до 158 *см*; после снятия нагрузки лента эластически сокращается до 120 *см*. А. Ж.

59742 П. Способ получения полимочевин и политиомочевин (Verfahren zur Herstellung von Polyharnstoffen und Polythioharnstoffen) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5362, 8.11.54

Предлагаемый способ отличается тем, что аминосоединения с двумя основными атомами N, соединенными с атомами H, обрабатывают диизоцианатами и (или) диизотиоцианатами в присутствии спиртов, причем в случае диизоцианатов т-ра р-ции связана с реакционной способностью последних по отношению к спиртам; в качестве р-рителей применяют третичные спирты. Р-цию можно проводить так, что в первой стадии применяют диизоцианаты, а в конце — диизотиоцианаты. Наряду со спиртами в реакционной смеси может присутствовать некоторое кол-во фенолов. Напр., 1 моль N-метил-N-γ-аминопропиламина растворяют в четырехкратном кол-ве *трет*-бутилового спирта, нагревают до 60°, добавляют по каплям 1,01 моля гексаметилендиизоцианта (при 58—62°), перемешивают 1 час при 60°, отсасывают и промывают *трет*-бутиловым спиртом. Получается полимочевина (выход 96%) с относительной вязкостью в *м*-крезоле 1,78 и т. пл. 206—209°. Продукт растворим в 2 н. уксусной к-те уже на холоду с образованием высоковязкого раствора. М. А.

59743 П. Способ поликонденсации метилен-, алкилиден- и аралкилиден-*бис*-амидов галоидкарбоновых кислот. Лоц (Verfahren zur Polykondensation von Methylen- Alkyliden- und Aralkyliden-bishalogencarbonsäureamiden. Lotz Rudolf) (Vereinigte Glanzstoff — Fabriken A.-G.). Пат. ФРГ 935331, 17.11.55

Способ состоит в том, что мономерные производные ф-лы $X(CH_2)_nCONHCH(R)NHCO(CH_2)_nX$ (X-галоид, R – H, алкил или арил и *n*-целое число) обрабатывают жидким NH_3 и полученные продукты сплавляют в атмосфере N_2 при 250°, также в смеси с двуосновными к-тами. Напр., 200 *г* метилен-*бис*-амида хлорпропионовой к-ты обрабатывают в автоклаве при ~20° 1000 *мл* жидкого NH_3 в течение 20 час. После удаления избытка NH_3 и очистки остатка образуется моноамин ф-лы $Cl(CH_2)_2CONHCH_2NHCO(CH_2)_2NH_2$ с т. пл. 240°, при сплавлении которого сначала при обычном давлении в токе N_2, а затем под вакуумом (3 часа, 180—190°/2*мм*) отщепляется HCl и образуется смола, которую можно использовать для получения пластических масс. Аналогично получают моноамин из этилиден-*бис*-амида хлорпропионовой к-ты (т. пл. 185—190°). Более длительное нагревание реакционной смеси (20 час. при 60°) приводит к полному замещению атомов галоида. Диамин, образующийся из метилен-*бис*-амида хлорпропионовой к-ты имеет т. пл. 140°. А. Ж.

59744 П. Способ получения продуктов конденсации. Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Engelbrecht Hein-

Joachim) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 913777, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 230—231 (нем.)]

Способ получения продуктов конденсации из диаминов отличается тем, что 1 моль в-ва ф-лы $RNHXNHR'$ (R и R' — ацил, напр., остаток карбоновой, сульфоновой или угольной к-т; X-углеводородный радикал) обрабатывают в присутствии галоидоводородных к-т 1—2 молями оксосоединений или таких в-в, которые образуют оксосоединения, и полученные галоидалкильные производные обрабатывают в-вами, содержащими по крайней мере один способный к замещению атом H или атом металла, причем эти последние в-ва берутся в таких кол-вах, чтобы обеспечить обмен всех реакционноспособных атомов галоида. Напр., додецилкарбаминовый эфир обрабатывают триоксиметиленом в присутствии, HCl и полученный N,N′-дилауроилоксикарбометилендиамин (т. пл. 103°) обрабатывают HCl в бзл. до образования прозрачного р-ра, выпаривают р-ритель, остаток растворяют в эфире и обрабатывают NH_3 при $\sim 10°$. Образуется вязкая вазелиноподобная масса. Аналогичные в-ва получают из N, N′-дилауроилэтилендиамина, N, N′-диоктадецилоксикарбометилендиамина, октадецилкарбаминового эфира, N, N′-диоктилоксикарбометилендиамина или этилкарбаминового эфира. Продукты применяют для получения смол, клеев, пластификаторов, пропиток, косметических препаратов, дезинфицирующих в-в и гербицидов. Н. А.

59745 П. Полиуретановые смолы. Филлипс (Polyurethane synthetic resinous products. Phillips L. N.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 719539, 1.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 112 (англ.)]

Смолу алкидного типа из смеси янтарной и себациновой к-т и многоатомного спирта обрабатывают изоцианатом, содержащим, по крайней мере, две активных NCO-группы. Продукт может быть получен в виде пены, напр., для авиационных многослойных материалов, а также в виде клея или лака. Ю. В.

59746 П. Способ получения полиуретанов. Лизер (Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen. Lieser Theodor) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 930285, 14.07.55

Для получения полиуретанов используют диизоцианаты и трехатомные спирты или высокомолекулярные полиспирты (углеводы), которые применяют в виде частично ацетилированных или оксиэтилированных производных, напр., в виде частично ацетилированной или оксиэтилированной целлюлозы. Напр., 1000 *г* продажной ацетилцеллюлозы (вторичного ацетата) растворяют в 1000 *г* диоксана и добавляют 10%-ный р-р 40 *г* 1,6-гексаметилендиизоцианата в диоксане. Полученный полимер нерастворим в обычных р-рителях и содержит $>4\%$ N. Продукты используются для получения пластич. масс и для облагораживания синтетич. волокна. А. Ж.

59747 П. Способ получения высоковязких, плавких, линейных полиуретанов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von hochviskos schmelzenden, linearen Polyurethanen. Schlack Paul) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 898682, 3.12.53 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, i135 (англ.)]

Линейные полиуретаны, содержащие концевые спиртовые OH-группы, напр. из гексан-1,6-диизоцианата и гексан-1,6-диола, приобретают высокую вязкость при нагревании с изоцианатами, напр. с дициклогексилметан-4, 4′-диизоцианатом или циклогексилдиизоцианатом. Ю. В.

59748 П. Способ получения синтетических смол. Герман (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Hermann Friedrich Jacob) [Reichhold Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 912018, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2090 (нем.)]

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что фенолы, содержащие не менее двух фенольных ядер, разделенных цепью, имеющей $\geqslant 5$ (лучше 9) атомов C, или продукты взаимодействия фенола с ненасыщ. карбоновой к-той обрабатывают полиизоцианатами. Напр., полифенол, полученный из жирных к-т льняного масла и фенола, обрабатывают толуилен- или гексаметилендиизоцианатом. Продукты применяют для получения прессматериалов и лаков. М. А.

59749 П. Полиэфиры, модифицированные изоцианатами (Isocyanate-modified polyethers) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 164975, 22.09.55

Способ получения модифицированных полиэфиров состоит в том, что 1—2 моля одного или нескольких дифункциональных изоцианатов взаимодействуют с 1 молем одного или нескольких линейных полиэфиров ф-лы $X(RO)_aRX$, где R—2-валентные алифатич. (одинаковые или различные) углеводородные радикалы, X—радикал, реагирующий с изоцианатной группой и *a*—целое число, значение которого таково, что средний мол. вес полиэфира составляет 1000—5000. Р-цию проводят в присутствии воды, в кол-ве $\leqslant 0,1$ вес. от реакционной смеси. Продукт р-ции обрабатывают затем гликолем, водой или водяным паром. А. Ж.

59750 П. Азотсодержащие линейные полиэфиры. Саблетт (Nitrogen-containing linear polyesters. Sublett Robert L.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2719835, 4.10.55

Для получения полиэфиров смесь, содержащую 1—12 молей этиленгликоля и 1 моль соли терефталевой к-ты и N-метил-2-пирролидона (или 1,5-диметилпирролидона, N-метилпиперидона, N-метилкапролактама), нагревают до завершения реакции. А. Ж.

59751 П. Дивинилтетраметилдисилоксан и полимеры на его основе. Коэн, Ладд (Divinyltetramethyldisiloxane and polymers therefrom. Cohen Merrill, Ladd John R.) [General Electric Co.]. Пат. США 2716638, 30.08.55

Патентуется дивинилтетраметилдисилоксан. Б. К.

59752 П. Способ получения новых силоксановых полимеров. Соммер (Verfahren zur Herstellung von neuen Siloxanpolymeren. Sommer Leo Harry) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 933230, 22.09.55

Способ получения полимеров ф-лы $[(CH_3)_2SiCH_2CH_2CONH—CH_2CH_2Si(CH_3)_2O]_n$ (*n*—число $\geqslant 2$) состоит в том, что соединения ф-лы $R(CH_3)_2SiCH_2CH_2CONHCH_2CH_2Si(CH_3)_2R$ (R — CH_3 или C_6H_5) обрабатывают конц. H_2SO_4 и гидролизуют продукты р-ции. 10 вес. ч. амида ф-лы $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CONHCH_2CH_2Si(CH_3)_3$, полученного из β-триметилсилилэтиламина и β-триметилсилилпропионилхлорида, обрабатывают 9 вес ч. конц. H_2SO_4 при $\sim 20°$. После прекращения выделения газа (через 30 мин.) смесь нагревают 1 час на паровой бане и выливают в р-р KOH в абс сп., взятый в эквивалентном кол-ве по отношению к H_2SO_4. После стояния (12 час.) отфильтровывают, отгоняют сп. и слегка подкисляют HCl, в результате чего вязкость образовавшегося полимера возрастает. Дальнейшую конденсацию полимера можно осуществлять путем нагревания при 150—250° или под вакуумом. А. Ж.

59753 П. Способ получения полиорганосиланов. Клазен (Verfahren zur Herstellung von Organopolysilanen. Clasen Hermann) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 933231, 22.09.55

Полиорганосиланы получают обработкой полисилена ненасыщ. углеводородами (этиленом) под давлением и при постепенно повышающейся в процессе алкилирования т-ре, не превышающей однако т-ру разложения полисилена на мономерные силаны. 30 *г* полисилена в запаянной ампуле (получение см. Zeitschr. fur anorg.

u. allg. Chem., 1935, **221**, 277—286) помещают в прочный автоклав емк. 200 *мл* из нержавеющей стали, откачивают воздух, заполняют избытком жидкого этилена, охлаждая автоклав ледяной водой, разбивают ампулу с помощью магнитной мешалки и постепенно повышают т-ру так, что через неделю в автоклаве устанавливается т-ра 300°. После того, как давление в автоклаве установится ~200 *ат*, содержимое охлаждают и снимают давление. Получается 85 *г* аморфного полидиэтилсилана, растворимого в кипящем толуоле. При последующем нагревании на воздухе образуется термостойкая смола. Р-ры полимера можно использовать для эмалирования проводов. А. Ж.

59754 П. Продукты конденсации и сополимеры кремнийорганических соединений. Сова (Condensation products and copolymers of organo-silicon compounds. Sowa Frank J.). Канад. пат. 516436, 13.09.55

Способ получения жидких или твердых полимеров состоит в том, что органич. соединение, не представляющее собой смолу и содержащее подвижные заместители — атомы H, галоида, металла или группы OR, конденсируют с в-вом ф-лы R_nSiX_{4-n}, где R — органич. радикал, X — атом галоида или группа OR и n=1,2 или 3. Р-цию можно проводить при нагревании в присутствии воды до образования полимера с т-рой плавления, большей, чем у начального продукта конденсации, который может, напр., содержать звенья ф-лы $R'_nSi(OSiR'')_{4-n}$, где R′ — органич. радикал и R″ — атом галоида, углеводородный остаток или группа OR. А. Ж.

59755 П. Способ получения эластичных полиорганосилоксанов для изготовления губчатых материалов. Уоррик (Verfahren zur Herstellung von elastomeren Siloxan-Körpern, insbesondere von Preßlingen schwammähnlichen Charakters. Warrick Earl Leathen) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 934910, 10.11.55

Смесь полиорганосилоксана, содержащего ≥98% элементарных звеньев ф-лы R_2SiO (R — одновалентный органич. радикал, причем в полимере 75% радикалов составляют CH_3 или C_2H_5, а остальные — CH_3, C_2H_5 или C_6H_5), вулканизующего в-ва и наполнителя, содержащего сорбированную воду, нагревают в пресс-форме, имеющей свободное пространство, заполняемое при вспенивании. Смесь низкомолекулярных циклич. полидиметилсилоксанов (три-, тетра- и пентасилоксаны) и 50%-ного водн. р-ра KOH (1 атом K на 500 атомов Si) нагревают в течение 3 час. при 151° и затем 11 час. при 166°. 100 ч. полученного полимера смешивают со 100 ч. TiO_2 и 8,3 ч. *трет*-бутилпербензоата, и смесь прессуют в течение 3 мин. при 150°. Материал в вулканизованном состоянии имеет сопротивление разрыву 14 *кГ/см²* и удлинение 165%; после 18 час. выдержки при 250° соответствующие характеристики составляют соответственно 24,2 *кГ/см²* и 245%. А. Ж.

59756 П. Способ получения эластичных материалов из полиорганосилоксанов. Уоррик (Verfahren zur Herstellung von elastomeren Körpern aus Organosiloxanen. Warrick Earl Leathen) [Dow Corning Corp.] Пат. ФРГ 934911, 7.12.55

Полиорганосилоксаны, содержащие в среднем на 1 атом Si 1,75—2.25 одновалентных углеводородных радикалов и ≥40 мол.% звеньев ф-лы RR′SiO (R— алкил и R′ — алкил или арил), смешивают с наполнителем и ускорителем вулканизации, смесь обрабатывают острым паром под давл. 0,7—17,5 *ати* в течение 2—1000 мин. и окончательно вулканизуют при давлении, близком к атмосферному в течение ≥1 часа при т-ре по крайней мере в конечной стадии большей, чем т-ра пара в предварительной вулканизации. В начальной стадии нагревание изделий в автоклаве до т-ры >80° производят путем быстрого (менее чем за 2 мин.) подъема давл. до 0,7 *ати* и выше, постепенно снижая давление к концу вулканизации. По указанному способу перерабатывают, напр. полидиметилсилоксаны, применяя в качестве ускорителей вулканизации органич. перекиси, содержащие по крайней мере один ароматич. ацильный радикал. Напр. изделия, формованные из смеси 100 ч. полидиметилсилоксана (полученного щел. полимеризацией циклич. полидиметилсилоксанов при соотношении 1 атом K на 500 атомов Si), 100 ч. TiO_2 и 4 ч. перекиси бензоила помещают в прогретый и продутый от конденсата автоклав, быстро (<1 мин.) поднимают давл. до 1,4 *ат*, выдерживают в течение 5 мин., разгружают автоклав и вулканизуют в печи в течение 2 час. при 80°, 1 час при 110° и 4 час. при 200°. Время выдержки изделий в автоклаве и давление пара находятся в обратно пропорциональной зависимости и определяются областью между кривыми на графике, приложенном к описанию патента. А. Ж.

59757 П. Применение полиорганосилоксановых смол для пресскомпозиций. Хантер, Смит (Verwendung von Siloxanharzen als Preßharze. Hunter Melvin Jasper, Smith Earle J.) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 924533, 3.03.55

Смола, используемая для получения пресскомпозиций с волокнистым или порошкообразным наполнителем в присутствии р-рителей и катализаторов, содержит 10—80 мол.% элементарных звеньев ф-лы $CH_3SiO_{1,5}$, 10—65 мол.% звеньев ф-лы $C_6H_5SiO_{1,5}$ и 2,5—45 мол.% звеньев ф-лы $(CH_3)_2SiO$. Напр., р-р смолы, содержащей вышеуказанные элементарные звенья в равных молекулярных кол-вах, смешивают с равным весовым кол-вом асбеста, добавляют 2% стеарата Ca, высушивают композицию в вакууме при 110°, размалывают в шаровой мельнице, прессуют 1 час при 200° и 140 *кГ/см²* и обрабатывают образцы в термостате в течение 8 час. при 200°. Материал имеет временное сопротивление изгибу 330 *кГ/см²* при 20° и 120 *кГ/см²* при 200°. А. Ж.

59758 П. Паста на основе двуокиси кремния и полиметилсилоксана. Бидо (Paste of silicon dioxide coated with methyl polysiloxane. Bidaud Auguste F.) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Канад. пат. 516586, 13.09.55

Способ получения водостойкой пасты состоит в том, что жидкий полиметилсилоксан смешивают с высокодисперсной SiO_2 (≥ 25 вес.% или ≥ 20 вес. % от смеси), композицию выдерживают для созревания в течение недели и затем тщательно растирают до получения однородной пасты. Аналогичная паста, содержащая 25—40 вес. % SiO_2, имеет т. каплепадения >180°. А. Ж.

59759 П. Композиции для изделий, обработанных кремнийорганическими соединениями. Маркс, Хейтс, Стерн (Composition for silicone-treated articles. Marks Lewis, Heights Jackson, Stern Allison M.) [Polymer Industries, Inc.]. Пат. США 2716612, 30.08.55

Композиция для улучшения адгезии материалов к поверхности, обработанной кремнийорганич. соединениями, состоит (в ч.) из 347 воды, 650 растворимого желтого декстрина из крупы тапиока, 3 фенола и 500 60%-ного водн. р-ра HF. Б. К.

59760 П. Полимерные продукты присоединения соединений с реакционноспособной метиленовой группой к этиленовым соединениям, активированным сульфоновой группой. Шейне (Polymeric addition products of reactive methylenic compounds and sulfone-activated ethylenic compounds. Schoene Dwight L.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 512235, 26.04.55

Патентуется полимерный продукт присоединения в-ва ф-лы $R'CH_2R''$ к соединению ф-лы XCH = C(Y)

$SO_2C(Y){=}CHX$, где R′ и R″ — группы ф-л $=COOR$ или $C(=O)R$ (R — нереакционноспособный углеводородный радикал), X и Y—H, алкил или арил. В частности, патентуются продукты присоединения дивинилсульфона к малоновому или ацетоуксусному эфиру. А. Ж.

59761 П. Продукты конденсации канифоли и их получение. Раммелсберг (Rosin condensates and their preparation. Rummelsburg Alfred L.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2720514, 11.10.55

Для получения смолообразных продуктов конденсации канифоли, сложные эфиры к-т канифоли или спирты, полученные при восстановлении этих к-т, обрабатывают альдегидами или их полимерами при 60—300° в присутствии активированной к-той силикатной глины. А. Ж.

59762 П. Смолы из фурфурилового спирта, тиоцианата аммония и альдегида. Данлоп, Стаут (Furfuryl alcohol- ammonium thiocyanate- aldehyde resins. Dunlop Andrew P., Stout Paul R.) [The Quaker Oats Co.]. Канад. пат. 510006, 8.02.55

Патентуется жидкая термореактивная смола, получаемая нагреванием до кипения смеси фурфурилового спирта, альдегида (фурфурола, формальдегида, глиоксаля) и тиоцианата аммония. А. Ж.

59763 П. Шприцевание ацетилцеллюлозных композиций. Аллан, Райт, Шоу (Extrusion of cellulose acetate compositions. Allan J., Wright K. E., Shaw B.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 711714, 7.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, i 297 (англ.)]

Композиция для изготовления шприцеванием жестких стержней или труб определенной формы и размера состоит из ацетилцеллюлозы, пластификатора, напр. диэтилфталата или диметилфталата в смеси с $(C_6H_5)_3PO_4$ и рицинолевой к-ты (1—5% от ацетилцеллюлозы). Ю. В.

59764 П. Растворители и пластификаторы. Дитрих, Вебер, Леймюллер (Lösungs- und Weichmachungsmittel. Dietrich Wilhelm, Weber Heinrich, Leimüller Alois). Пат. ФРГ 923745, 21.02.55

В качестве р-рителей и пластификаторов для искусств. смол патентуются эфиры β-алкилмеркаптопропионовой к-ты и содержащих серу многоатомных спиртов. Напр., 40 ч. поливинилхлорида и 60 ч. тиодигликолевого эфира β-*н*-бутилмеркаптопропионовой к-ты смешивают при 80°, вальцуют при 130° и перерабатывают в изделия (кабельные оболочки) при 160—170°. Материал обладает хорошей эластичностью, морозостойкостью и легко перерабатывается. А. Ж.

59765 П. Растворители, пластификаторы и желатинирующие вещества (Lösungs-, Gelatinierungs-, Quellungs- und Weichmachungsmittel) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929993, 7.07.1955

В качестве р-рителей, пластификаторов и желатинирующих в-в применяют сложные эфиры одноатомных спиртов и дикарбоновых к-т, в углеродной цепи которых содержатся по крайней мере два последовательно соединенных атома S, напр. эфиры дитиогликолевой к-ты и алифатич. спиртов, содержащих 7—9 атомов C, также ди-(этилгексиловый) эфир тритиодигликолевой к-ты и аналогичные вещества. А. Ж.

59766 П. Пластификаторы для поливинилхлорида. Уэно (Plasticizers for polyvinyl chloride resins. Ueno Ryuzo). Япон. пат. 290, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13274 (англ.)]

В качестве пластификаторов для поливинилхлорида применяют в-ва ф-лы $CH_3CHOHCH_2OR$ и $CH_3CH(OR')CH_2OR$, где R — C_4H_9 или тетрагидрофурил, а R′ — *o*-$C_6H_4NO_2$ или 2,3-$C_6H_3(NO_2)Cl$. Так, смесь 100 ч. поливинилхлорида (мол. в. 1780), 50 ч. пластификатора и 2 ч. стеарата Cd вальцуют и прессуют в листы при 155—160°. Материал имеет сопротивление разрыву 252—352 *кГ/см*² и удлинение 250—263%: $CH_3CHOHCH_2OC_4H_9$ имеет т. кип. 53—54°/5 *мм*; $CH_3CHOHCH_2OC_4H_7O$, т. кип. 92—93°/5 *мм*; *o*-$O_2NC_6H_4OCH(CH_3)CH_2OC_4H_9$, т. кип. 160—162°/5 *мм*; *o*-$O_2NC_6H_4OCH(CH_3)CH_2OC_4H_7O$, т. кип. 185—195°/5 *мм*; 1,2,3-$C_4H_9OCH_2CH(CH_3)OC_6H_3(NO_2)Cl$, т. кип. 170—172°/3 *мм*; 1, 2, 3-$(C_4H_7O)OCH_2CH(CH_3)OC_6H_3(NO_2)Cl$, т. кип. 195—205°/3 *мм*. Я. К.

59767 П. Растворители и пластификаторы для простых и сложных эфиров целлюлозы. Цервек, Шультис (Lösungs- und Plastifizierungsmittel für Celluloseester und -äther.- Zerweck Werner, Schultis Carl-Theo) [Cassella Farbwerke Mainkar A.-G.]. Пат. ФРГ 920150, 15.11.54 [Das Papier, 1955, 9, № 5/6, L 28 (нем.)]

В качестве пластификаторов патентуются циановые производные ф-лы (R)(R′) NC≡N, где R — ароматич. или гетероциклич. радикал, R′ — то же, что и R или алифатич., аралифатич. или циклоалифатич. радикал. R и R′ могут быть связаны между собой непосредственно или с помощью промежуточного звена. М. А.

59768 П. Стабилизатор против действия тепла для виниловых смол. Колдуэлл, Кертисс (Heat stabilizer for vinyl resins. Caldwell Sylvester S., Curtiss Garry B.) [George J. Chertoff]. Канад. пат. 507670, 23.11.54

Композиция состоит из поливинилгалогенида и стабилизатора в кол-ве 1—5 вес.%, улучшающего термо- и светостойкость материала. Стабилизатором являются соли олова и миристиновой, лауриновой, линолевой, линоленовой, пальмитиновой, молочной, стеариновой, абиетиновой, арахиновой, олеиновой, бегеновой, бензойной, нафтеновой, фталевой, рицинолевой, салициловой, янтарной или винной к-т. Б. К.

59769 П. Пластичная композиция и стабилизатор. Лейстнер, Киёпке (Plastic composition and a stabilizer therefor. Leistner William E., Knoepke Olga H.) [Argus Chemical Lab. Inc.]. Канад. пат. 512208, 26.04.55

Пластичная композиция с повышенной термостабильностью при 175°, сохраняющая хороший внешний вид при хранении, содержит поливинилхлорид и стабилизатор ф-лы R'_nSnX_{4-n}, где R′ — алкил, арил, гидроароматич. или гетероциклич. радикал, *n* — целое число, равное 1—3 и X — остаток эфира меркаптокислоты, соединенный с атомом Sn связью Sn—S и содержащий 2—6 атомов C. В частности, в качестве стабилизаторов применяют в-ва ф-лы $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOR'')_2$, (R″— алкил, арил, гидроароматич. или гетероциклич. радикал), $C_4H_9Sn(SCH_2CH_2COOC_6H_{13})_3$, а также $(C_{12}H_{25})_2Sn(SC_3H_6COOC_4H_9)_2$. А. Ж.

59770 П. Стабилизаторы для галоидсодержащих высокомолекулярных соединений. Цервек, Гофферье, Кунце (Stabilisierungsmittel für halogenhaltige hochmolekulare Verbindungen. Zerweck Werner, Gofferje Eduard, Kunze Wilhelm) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Пат. ФРГ 871834, 26.03.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 37, 5944 (нем.)]

Стабилизаторы, напр. для поливинилхлорида, представляют собой ароматич. амины с отрицательными, но не сильнокислыми группами, напр. анилид *м*-аминобензойной к-ты, 4,4′-диаминодифенилсульфон, 3-аминобензофенон, 2-аминобензонитрил или 5-амино-1,3-дибензоилбензол. М. А.

59771 П. Стабилизация хлорсульфированных полимеров. Брукс, Смук (Stabilization of chlorosul-

fonated polymers. Brooks Richard E., Smook Malcolm A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516510, 13.09.55

Патентуется хлорсульфированный полиэтилен (в отвержденном или неотвержденном состоянии) стабилизированный против разложения введением 0,1—10 вес. % фенилглицидного эфира. А. Ж.

59772 П. Стабилизация полиамидов против действия тепла. Стаматов (Heat stabilization of polyamides. Stamatoff Gelu S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 509042, 11.01.55

Синтетический линейный полиамид (напр., из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты) стабилизируют против термоокислительной декструкции добавлением 0,1—1 % фосфористой к-ты (H_3PO_3) или солей фосфористой или фосфорной к-ты и щел. металлов (NaH_2PO_4) и 0,25—2,5% галогенидов щел. металлов (KBr). Б. К.

59773 П. Пластические массы. Каллис, Бривер, Толман (Plastic material. Callis C. C., Brever F. W., Tolman L. L.) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 718906, 718907, 24.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 122 (англ.)]

В качестве вспенивающих агентов для виниловых смол, напр. сополимеров винилхлорида и винилацетата с мол. в. 30000—100000, для НК или СК применяют N,N′-динитрозо-N,N′-дикарбалкоксидиаминоалканы и N,N′ -динитрозо-N,N′-ди-(α,α-диалкил-γ-кетоалкил)-диаминоалканы (напр., N,N′-динитрозо-N,N′-дикарбэтоксиэтилендиамин и N,N′-динитрозо-ди(α,α-диметил-γ-кетобутил)-гексаметилендиамин) в кол-ве 10—15%. Смеси могут содержать наполнитель, напр. пробку. Ю. В.

59774 П. Способ получения пластических масс. Вейсс (Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen. Weiss Konrad). Пат. ФРГ 934790, 3.11.55

Способ получения затвердевающих на воздухе (также и без применения тепла) пластич. масс состоит в том, что сухую смесь древесной муки (30%), ржаной муки (35%), каолина (20%), цемента (10%) и простых эфиров целлюлозы (5%) смачивают водой до образования формующейся массы, используемой для изготовления моделей. А. Ж.

59775 П. Гетерогенная пластмасса и ее применение (Matière plastique hetérogène et ses applications) [De villeneuve la Colette (L. G. R. R.)]. Франц. пат. 1024091, 27.03.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2547 (нем.)]

Чередующиеся слои из пористых и монолитных виниловых смол склеивают р-рами виниловых смол в циклогексаноне. Готовый материал применяют в качестве амортизатора, как тепло- и звукоизолятор и как заменитель пористого каучука. Ю. В.

59776 П. Способ соединения металлического листа с пластическим материалом. Стабс (Method for applying metal foil to plastic material. Stubbs Harold Vivian George) [The Plessey Co. Ltd]. Пат. США 2688581, 7.09.54

Способ соединения заключается в том, что металлич. лист, имеющий пробитые отверстия с отбортовкой на одной стороне, укладывают на лист пластич. материала и прилагают давление. При этом лист из пластич. материала, уложенный со стороны отбортовок, продавливается через отверстие и выходит на другую сторону металлич. листа. Б. К.

59777 П. Пластические материалы для покрытий (Lastingly plastic material) [Chemieprodukte Ges.]. Англ. пат. 706255, 24.03.54

Композиция, применяемая для защитного покрытия тканей, волокон или пленок из неорганич., органич. или синтетич. материалов, состоит из сырых парафинов, полиэтилена (иногда полиизобутилена), инертного наполнителя и ингибиторов коррозии. Б. К.

59778 П. Изделия из пластмасс (Objets en matière plastique) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1058359, 16.03.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 11, 941 (франц.)]

Патентуются изделия из пластич. масс, НК или СК, усиленные волокном, кордом или тканью из волокна на основе ароматич. сложного полиэфира, напр. полигликольтерефталата. Волокно предварительно обрабатывают р-ром или водн. дисперсией красителя и агента набухания, после чего обработанные таким образом волокна или корд прикрепляют к усиливаемому изделию посредством клея на основе, напр., полиизоцианата, резорцинформальдегидной или меламинформальдегидной смолы. Я. К.

59779 П. Трансмиссионный ремень. Манс (Power transmission belt. Mans Leonardus Frans Helene) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2721158, 18.10.55

Трансмиссионный ремень имеет в середине основу из текстильного материала и покрыт термопластичным материалом. Для прочного соединения последнего с тканью ее покрывают дисперсией 1 ч. поливинилхлорида в 1 ч. диоктилфталата. В месте стыка концов ремня ткань имеет разрыв, и концы соединены только через термопластичный материал, поперечное сечение которого достаточно для того, чтобы он мог независимо от ткани и склеивающего слоя противостоять нагрузкам, возникающим при эксплуатации ремня. А. Ж.

59780 П. Пенопласты на основе алкидных смол, их получение и изготовление из них слоистых пластиков. (Alkyd resin foam and process for its manufacture and production of laminates therewith) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 162984, 9.06.55

Слоистые пластики получают из образующей пену смеси алкидной смолы и органич. полиизоцианата с добавлением (до или во время вспенивания) в-ва, понижающего вязкость смеси, без существенного ее разбавления. Ю. В.

59781 П. Слоистая конструкция с заполнением из пенопласта на основе алкидной смолы (Alkyd foams and laminates therewith) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 163008, 09.06.55

Способ произ-ва слоистых конструкций заключается в том, что алкидную смолу смешивают с органич. диизоцианатом, добавляют совмещающиеся поверхностноактивные в-ва, снижающие поверхностное натяжение смеси, и вспенивают приготовленную композицию между конструкционными ограничивающими элементами. Поверхностноактивные в-ва инертны по отношению к компонентам композиции. Б. К.

59782 П. Способ получения губок из искусственных материалов (Procédé de fabrication d'eponges en matière artificielle) [M. A. P. L. A. (S. R. L.)] Франц. пат. 1055272, 17.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6651 (нем.)]

Искусств. губку (напр., из регенерированной целлюлозы) обрабатывают гидрофильным материалом с пластифицирующими свойствами (глицерином, гликолями, глюкозой, $MgCl_2$, $CaCl_2$) избыточную воду удаляют из губки механич. путем или нагреванием, после чего губку помещают в водонепроницаемую герметичную оболочку из поливинилхлорида, хлоркаучука или полиэтилена. М. А.

59783 П. Изготовление пористых изделий точной формы и размера из синтетических термопластичных материалов (Production of porous shaped articles true to shape and size from synthetic thermoplastic materials) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 719729, 8.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 118—119 (англ.)]

Отдельные частицы термопластика, содержащие газ, помещают в перфорированную форму и нагревают выше т-ры размягчения, в результате чего они расширяются под действием газа и спекаются. Полистирол или полиметилметакрилат смешивают с NH_4HCO_3, нагревают до 180° под давлением (или до 200° под давлением N_2), охлаждают, размалывают и помещают в форму. Ю. В.

59784 П. Фосфорсодержащие винильные сополимеры (Phosphorus containing vinyl copolymers) [The Permutit Co.]. Австрал. пат. 164917, 15.09.55

Способ введения остатков фосфиновой к-ты в сополимер моновинильного соединения и сшивающего агента состоит в том, что полные или неполные эфиры фосфиновой к-ты взаимодействуют с галоидметильными группами, входящими в состав сополимера, с последующим гидролизом эфирных групп в введенных остатках фосфиновой к-ты. Полученный продукт используют как катионообменную смолу. А. Ж.

59785 П. Смолы, содержащие сульфониевые группы (Resins containing sulphonium groups) [Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 163351, 30.06.55

В качестве анионообменного в-ва патентуется композиция, содержащая синтетич. смолу, имеющую сульфониевые группы слабого основного характера. Композиция используется в произ-ве сахара для удаления минер. примесей. Б. К.

59786 П. Обратимо окисляющиеся и восстанавливающиеся фенольные смолы. Кропа, Уэлчер (Reversible oxidizable and reducible phenolic resins. Kropa Edward L., Welcher Richard P.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2703792, 8.03.55

Композиция содержит соединение, имеющее способную к полимеризации винилиденовую группу и гранулированный, неплавкий нерастворимый продукт конденсации 1 моля в-ва, образующего пространственные структуры (мочевины, тиомочевины или производных меламина) и содержащего атомы H у каждого атома N, 5—20 молей соединения ароматич. характера, не содержащего заместителей в орто- и пара-положении и способного обратимо окисляться и восстанавливаться (*n*-нитрозофенол, *n*-нитрозоанилин, гидразобензол, арсенобензол, индамины, индофенолы, полиоксибензолы, полиоксинафталины, полиоксиантрацены или полиоксифенантрены), и альдегида, взятого в кол-ве 1,1—4 моля на 1 моль соединения ароматич. характера. В процессе р-ции весь альдегид вводится в конденсацию прежде, чем из реакционной среды будет удалена значительная часть конденсационной воды. В частности патентуется композиция, содержащая гранулированный неплавкий не растворимый в воде продукт конденсации 5—20 молей гидрохинона, 1 моля фенола (не содержащего заместителей в орто- или пара-положении) и альдегида, в кол-ве 1,1—4 моля на 1 моль гидрохинона. А. Ж.

59787 П. Природная смола, содержащая продукт конденсации парафина и нафталина и полимерный эфир акриловой кислоты. Ламм (Natural resin plasticized with wax-naphthalene condensate plus a polymerized acrylic ester. Lamm Raymond R.) [The Patent and Licensing Corp.]. Канад. пат. 507223, 9.11.54

Клей для акустических деталей содержит 100 вес. ч. резината Ca, 5—100 вес. ч. (или 25 вес. ч.) пластификатора — продукта конденсации нафталина и парафина, полиакриловый эфир, глину и летучий углеводородный р-ритель. Кол-во резината Ca составляет 25—40% от композиции. Клей имеет практически постоянную вязкость в интервале т-р от 15 до 46° и обладает хорошей водостойкостью. А. Ж.

59788 П. Способ получения водных суспензий органических высокополимеров. Загель (Verfahren zur Herstellung wasserhaltiger Suspensionen organischer hochpolymerer Stoffe. Sagel Hans) [Kurt Berthold]. Пат. ФРГ 934499, 27.10.55

Водные суспензии не содержащих полярных атомов или групп органич. высокополимеров с повышенными клеящими свойствами, получают путем смешения полимера в присутствии р-рителя с активной гидрофильной глиной с последующим суспензированием смеси в воде, или же путем диспергирования р-ра полимера в водн. дисперсии битума, наполнителя и активной глины. Напр., смесь (в вес. ч.) 30 полиизобутилена (мол. в. 50 000), 25 активной глины, 10 ZnO, 10 газовой сажи, 26 битума и 80 бензина диспергируют при сильном перемешивании в 70 вес. ч. воды. Получается устойчивая гомог. суспензия, пригодная для пропитки основы при изготовлении кровельных материалов. А. Ж.

59789 П. Цемент для оптики. Хей (Optical cement. Hay O. G.) [Ross, Ltd]. Англ. пат. 708362, 5.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 112 (нем.)]

Цемент состоит из эфира метакриловой к-ты (особенно бутилового эфира), и 2—30% канадского бальзама. М. А.

59790 П. Стабильные водные эмульсии (Stable aqueous emulsions), [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 165289, 6.11.55

Стабильная водн. эмульсия, пригодная в качестве связующего агента, содержит в одной из дисперсных фаз эластичный резиноподобный материал, а во второй дисперсной фазе — термореактивный, нерастворимый в воде, но растворимый в органич. р-рителе аминопласт, модифицированный спиртом, почти не смешивающимся с водой. В дисперсионной водн. среде содержится растворенный кислотный казеин. Г. М.

59791 П. Способ склейки. Брофи, Перрон (Adhesive bonding processes. Brophy John J., Perron Robert R.) [United Shoe Machinery Corp.]. Пат. США 2668133, 2.02.54

Для склейки двух частей отверждаемый клей вводят между склеиваемыми частями, соединяют поверхности и отверждают клеевой шов облучением частицами с высокой энергией. Б. К.

59792 П. Изоляционные материалы. Мейстер (Isolierkörper. Meister Rudolf) [Siemens — Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 927219, 2.05.55

Изоляционные материалы состоят из синтетич. смолы и наполнителя, который предварительно ацетилируют с целью повышения водостойкости. Применяемая смола отличается высокой скоростью отверждения, что достигается, напр., введением большого кол-ва *м*-крезола. Материалы применяются для изготовления изоляторов высоковольтных линий. М. А.

59793 П. Способ изоляции коротких секций электрических кабелей. Тейтор (Method of insulating a short section of an electric cable. Tator Kenneth). Пат. США 2716623, 30.08.55

Для изоляции незащищенных участков электрич. кабеля вокруг открытого участка проводника и рядом расположенной изоляции устанавливают форму, заполняют ее жидким пластикатом при ~20° и нагревают для перехода пластиката в упруго-эластичное состояние. Б. К.

59794 П. Способ и аппарат для производства гранулированного синтетического материала (Method of and apparatus for producing granulated synthetic material) [Buss A.-G.]. Англ. пат. 725973, 16.03.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 6, 258 (англ.)]

Синтетический материал (поливинилхлорид или полиэтилен) пропускают между вальцами с круговыми желобками, расположенными так, что желобок на одном вальце находится против более широкой, плоской или иной поверхности между двумя желобками на другом вальце. При этом на листовом материале в продольном направлении формуется ряд ребер переменно на верх-

ней и нижней стороне, сечение которых имеет желательную форму гранулы. Эти ребра соединены между собой тонкими перемычками. Поперечно расположенный нож при нажиме разламывает лист на отдельные полоски, которые затем разрезаются на гранулы. Е. Х.

59795 П. **Способ изготовления форм для изделий из пластмасс, имеющих текстуру на поверхности.** **Сварц** (Method of preparing molds to produce crackle and other surface finishes on molded plastic articles. Swartz Charles K.) [Consolidated Molded Products Corp.]. Пат. США 2679473, 25.05.54

Способ изготовления форм для прессования из пластмасс изделий, имеющих на поверхности текстуру, состоит в том, что на поверхность модели наносят эмаль, обрабатывают ее для создания текстуры, наносят на покрытие токопроводящий слой и осаждают на поверхность модели электролитич. способом Fe или Ni. Получаемая металлич. скорлупа толщиной ~3 *мм* может выдерживать давление прессования и имеет поверхность, воспроизводящую текстуру на поверхности изделия. Б. К.

См. также: 57571, 57592, 57709, 57711, 57996, 58219, 58220, 58227, 58234, 58248, 58251, 58253, 58254, 58258, 58259, 58265, 58266, 58273, 58274, 58280, 58284—58301, 58307, 58309, 58310, 58315, 58317—58321, 58386, 58473, 58501, 58587, 58588, 59806, 59828, 60427, 60585

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

59796. **Роль химика в технологии лакокрасочных производств. Лонг** (The chemist in paint technology. Long James Scott), Chemist, 1954, **31**, № 5, 175—182 (англ.)

59797. **Загустевание лакокрасочных материалов. Арнольд** (Das Nachdicken von Anstrichmitteln. Arnold H.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 11, 509—514 (нем.)

Общие положения о загустевании красок и чистых связующих. Рассматриваются процессы загустевания маслосодержащих систем, штандолей, пигментных паст на цинковых белилах и процессы полимеризации и деструкции, происходящие в каучуках при их хранении и обработке. Н. А.

59798. **Лаки, краски и Королевское общество художников. Манли** (Paint, varnish and the Royal society of arts. Manley H.), Paint Manufact., 1954, **24**, № 4, 129—130 (англ.)

Краткий обзор ранних работ по лакам и краскам Королевского о-ва художников в Англии, празднующего свой двухсотлетний юбилей. К. Б.

59799. **Краски. Грезер** (Kleine Farbenkunde. Graeser H.), Landtechnik, 1954, **9**, № 8, 201—204 (нем.)

Известные положения о пигментах, связующих и свойствах различных лаков и красок. К. Б.

59800. **Получение масляных и алкидных лаков без запаха. Шейфеле** (Zur Herstellung geruchfreier Öl- und Alkydharzlacke. Scheifele B.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 3, 111—112 (нем.)

Лаки и эмали (для внутренних покрытий) на естественных и искусств. смолах, с маслами или алкидами, со слабым запахом или без запаха получают, применяя р-рители (I) без запаха. В качестве I рекомендуют изопарафины с разветвленными углеродными цепями. В США применяют I, содержащие 100% изопарафинов с пределами кипения ~180—205° и содержащие 72% изопарафинов с пределами кипения ~182—210°. Р-ры алкидных смол в этих I обладают повышенной вязкостью. Вязкость понижают добавлением 25% низкокипящих изопарафинов или добавок (1%) диизобутилкарбинола, *n-трет*-амилциклогексанола и др. Активно влияют на понижение вязкости добавки 1—3% (считая на I) диспергаторов: глицеринмоноолеата, пентаэритритмоноолеата и сорбитанмоноолеата. Диспергатор при увеличении содержания в лаке понижает вязкость до определенного минимума, а при последующих добавках вязкость снова повышается. Лаки с добавками диспергаторов стабильны в течение 4—6 месяцев. Добавки не влияют на качество получаемых покрытий. Н. А.

59801. **Бензостойкие лаки.**— (Le vernice antibenzina.—), Ind. vernice, 1955, **9**, № 7, 179—180 (итал.)

Обзор технич. и экономич. проблем, связанных с применением защитных лаков для внутренней окраски бензиновых баков и цистерн. З. Б.

59802. **Строение шеллака. Часть 1. Реакционная способность шеллачной смолы. Бхатт, Каматх, Надкарни** (Constitution of lac: Part I.—Reactivity of lac resin. Bhatt H. A., Kamath N. R., Nadkarni J. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C) 14**, № 6, B270—275 (англ.)

Шеллак имеет следующую характеристику: мол. в. ~1000; кислотное число 65—75; число омыления 220—230; гидроксильное число 250—280; иодное число 14—18. Элементарный состав смолы: C 67,9%; H 9,1%; O 23,0%. В состав молекулы входят карбоксильная, эфирные и гидроксильные группы, которые, однако, не могут объяснить некоторых специфич. р-ций, характерных для карбонильных групп. Реакционноспособность лаковой смолы поэтому следует отнести за счет образовавшихся из части гидроокислов карбонильных групп (возможно, альдегидных). Карбонильные группы действительно были найдены и для их определения применялся алкалиметрич. метод. Т. Ф.

59803. **Строение шеллака. Часть 2. Кислотность шеллака. Каматх, Майнкар** (Constitution of lac: Part 2.— Acidity of lac. Kamath N. R., Mainkar V. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **B-C14**, № 7, B337—B341 (англ.)

Производилось определение кислотного числа различных образцов шеллака и его фракций 5 методами: алкалиметрией, с индикатором тимоловым синим и с потенциометром, иодометрией ($KJ + KJO_3$) и с помощью $NaHCO_3$ по выделяющейся CO_2 и по осадку Ba-мыла. Установлено, что кислотное число шеллака обусловлено наличием карбоксильных групп с константой диссоциации больше чем 10^{-6}. Это опровергает ранее высказанные предположения о том, что кислотность шеллака и, в особенности нерастворимой в эфире его части, обусловлена ангидрогруппами. К. Б.

59804. **Естественные виды сырья: янтарь. Шаррен** (Les matières premières naturelles: l'ambre. Charrin V.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 9, 802 (франц.)

Краткое описание свойств, местонахождения и применения янтаря. Описан способ получения «черного» янтаря для декоративных изделий путем введения в него наполнителей и красителей: мела, индиго, жженой слоновой кости. Н. А.

59805. **Получение теплостойких силиконовых лаков. Фейгин** (Otrzymywanie silikonowych lakierów żaroodpornych. Fejgin J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 9, 510—516 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследованием синтеза фенилтрихлорсилана из $SiCl_4$ и C_6H_5MgBr (I), а также фенилметилдихлорсилана из метилтрихлорсилана и I найдено, что максим. выходы достигаются при 10%-ном избытке I. Сравнением свойств лаков, получаемых из чистых мономеров, со свойствами лаков, приготовленных из смеси силанов того же состава, установлено, что последние следует отверждать при более высокой т-ре, чем первые. Л. П.

59806. Силиконовые смолы для красок. Стейплтон (Silicone paint resins. Stapleton L. F.), Paint, Oil and Colour J., 1954, **125**, № 2897, 1007—1008 (англ.)

Для лакокрасочных целей применяются силиконовые смолы (I), полученные в результате р-ции гидролиза смеси метил- и фенилхлорсиланов в среде воды и р-рителя. Пленкообразующие свойства зависят от техники проведения р-ции, средней функциональности I, соотношения между метильными и фенильными заместителями, от степени уплотнения I и условий сушки покрытия. I применяются как таковые и модифицированные другими смолами, чаще всего алкидами. Модификация может производиться путем холодного смешения р-ров или в процессе синтеза. Применяя при этом алкиды на жирных к-тах высыхающих масел могут быть получены I холодной сушки. Приведен краткий обзор методов получения метил- и фенилсиланов. К. Б.

59807. Циклокаучуки. Резе (Cyclokautschuke. Reese J.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 11, 502—508 (нем.)

Обзор способов получения циклокаучуков и применения их для лакокрасочных покрытий. Библ. 10 назв. Н. А.

59808. Лаки и клеи на основе полиуретанов. Громанжен (Vernis et adhésifs à base de polyuréthanes. Grosmangin J.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 7, 608—611 (франц.)

Приведены данные по химии изоцианатов, описаны типы р-ций, характерных для этой группы соединений. Обсуждается вопрос о том, какие виды изоцианатов представляют наибольший интерес в качестве лакового сырья. Основными преимуществами покрытий на основе полиуретанов являются очень хорошая эластичность и прочность, устойчивость к истиранию, хорошие диэлектрич. свойства, высокая адгезия, хим. стойкость и атмосферостойкость. Н. А.

59809. Поливинилбутирали. Эндрес (Les butyrals polyvinyliques. Endres Rudolf), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 6, 536—538 (франц.)

Описаны свойства различных марок поливинилбутиралей (I): т. размягч. (по Кремер-Сарнову и по методу кольца и шара), процент удлинения, прочность на разрыв, растворимость в органич. р-рителях и совместимость с пластификаторами. Отмечаются высокая адгезия к металлам, хорошая хим. стойкость, эластичность и диэлектрич. свойства пленок I. Описана зависимость отдельных свойств I от содержания в них масляного альдегида и степени полимеризации. Перечислены основные области применения I: лаки для фольги, бумаги; лаки, стойкие к действию на удар; промежуточные грунты для металла; клеящие составы для небьющихся стекол. Описаны способы нанесения сушки и свойства лаковых покрытий на основе I. Н. А.

59810. Сравнение свойств различных эмульсионных красок.— (Emulsion paint systems compared.—), Paint Manufact., 1954, **24**, № 7, 236—239 (англ.)

Изучались пленкообразующие свойства эмульсионных красок на различных связующих: поливинилацетате, полистироле, полибутилметакрилате, сополимерах стирольнобутадиеновом и масляностирольном и алкидной смоле на пентаэритрите. Соотношение между пигментом и связующим было постоянным для всех случаев (1 : 1). Описаны способность красок наноситься кистью, их розлив, блеск, адгезия, стойкость к мытью, щелочестойкость. Наиболее хорошие показатели по розливу и способности наноситься кистью обеспечивает полибутилметакрилат, по блеску — стиролбутадиен, по адгезии —алкидная смола, по щелочестойкости — полистирол. Наихудшие показатели по розливу и адгезии наблюдались у стиролбутадиена, по блеску и стойкости к мытью — у масляностирольных сополимеров и по щелочестойкости — у алкидных смол. К. Б.

59811. Эмульсионные и латексные краски. Мардэлль (Peintures-émulsions et peintures au latex. Mardelle P. de la), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 8, 696—702 (франц.)

Краткий обзор свойств наиболее распространенных красок из полистирольного полиакрилонитрильного, поливинилацетатного, полиакрилатных и бутадиенстирольного латексов. Н. А.

59812. Органозоли. Ризе (Über Organosole. Riese W.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 9, 419 420 (нем.)

Описано пленкообразующее в-во на основе винилхлоридных и винилацетатных смол, которые диспергируются в жидкой смеси, содержащей значительное кол-во пластификатора (напр., диоктилфталата) и небольшое кол-во кетонов и углеводородов. Напр.: 60 ч. виниловой смолы диспергируют в смеси, состоящей из 24 ч. пластификатора, 6 ч. кетона и 10 ч. углеводорода. Пигментированные дисперсии (органозоли) содержат 30—40% смолы и 70—80% пигмента и пластификатора. Дисперсии, нанесенные любым способом (распылением, окунанием, вальцеванием), подвергаются горячей сушке, обеспечивающей плавление смолы и образование гладкой, ровной поверхности. Приводятся рецептуры органозолей. Н. А.

59813. Латексные краски на основе модифицированных бунатексов. Хильперт (Latex-Farben auf der Basis modifizierter Bunatexe. Hilpert R.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 9, 412—416 (нем.)

Общие сведения о свойствах эмульсионных красок на основе вулканизированных бутадиенстирольных каучуков. Описан принцип составления рецептур латексных красок. Перечислены некоторые вспомогательные материалы, входящие в состав этих красок: средство для уменьшения пенистости (силиконовый материал «66В»), средство для улучшения смачивающих свойств (фосфаты и полифосфаты), средство для улучшения розлива и стабильности красок (соевый протеин или казеин) и др. Н. А.

59814. Пигменты для виниловых пластиков. Паркер (Colorants for vinyls. Parker D. H.), Mod. Plast., 1954, **31**, № 12, 106, 198 (англ.)

Для окрашивания виниловых пластиков рекомендуют пользоваться пигментами, состоящими из нерастворимых, но легко диспергирующихся в пластмассе частиц. Для желтых и оранжевых цветов особенно пригодны Pb-содержащие пигменты, так как они оказывают стабилизирующее действие, повышая стойкость пластмасс, стойки к свету и высокой т-ре. Такими же свойствами обладают краски из окиси Fe и фталоцианиновые пигменты. При пользовании органич. пигментами одновременно вводятстабилизаторы. Наиболее эффективными являются соли Cd, Sn и Ba. Для получения красок для винилового латекса пользуются сухими пигментами, диспергированными в мельницах, порошками, диспергированными при быстром размешивании в воде или пастами пигментов, диспергированных в воде. Н. С.

59815. Ингибиторы для антикоррозийных красок. Паттерсон (Les inhibiteurs de rouille en peinture. Patterson J.), Chim. peintures, 1955, **18**, № 9, 314—316 (франц.)

Обсуждаются причины высокого ингибирующего действия свинцового сурика в красочных покрытиях. Исследования последних лет позволили обнаружить в покрытиях, содержащих свинцовый сурик, некоторые к-ты (напр., пеларгоновую), присутствию которых приписывается высокое ингибирующее действие пигмента. Приводится перечень органич. ингибиторов, применение которых обещает в перспективе повышение антикоррозийных свойств покрытий. К ним относятся: углеводороды, содержащие полярные группы; сложные

эфиры двухосновных к-т, диамины насыщ. жирных к-т, третичные диамины, производные бензойной к-ты, морфолин. Н. А.

59816. **Сравнение антикоррозийных свойств хромовых пигментов. Грапп** (Efficiency of chromate pigments as anti-corrosion agents. Grupp George W.), Organ. Finish., 1955, **16**, № 7, 14—15 (англ.)

Рассмотрены результаты исследования 18 хромовых и 2 смешанных пигментов по определению их антикоррозийной силы в грунтовках при воздействии морской воды. В качестве связующего применяли литографскую олифу в сочетании с кумароновой смолой. Каждый образец наносили в 2 слоя на панели-подложки трех разных типов — из Mg- и Al-сплавов и из мягкой стали; панели предварительно очищали разными способами, в зависимости от типа (очистка порошком пемзы, обезжиривание в кипящем р-ре щелочи или парами трихлорэтилена, травление холодной 10%-ной HCl, фосфатирование или хромирование) Окрашенные панели, после ~2-недельной выдержки обрызгивали морской водой 3 раза в день в течение всего периода испытания (покрытия на Mg-сплавах 12 и 13 месяцев, на мягкой стали 28 месяцев и на Al-сплавах 4,5 года). После испытания краску удаляли с помощью метиленхлорида, и панели взвешивали для определения потерь металла. Лучшие защитные свойства показали хроматы кальция и стронция и монооксихромат цинка, хорошие — калиевый цинковый крон и тетраоксихромат цинка, удовлетворительные — натровый цинковый крон; другие пигменты дали плохие результаты. Б. Ш.

59817. **Грунтовочные составы для алюминия. Значение низкого содержания свинца. Луфт, Дебове** (Vernici di fondo per alluminio. Importanza di un basso contenuto di piombo. Luft Giuseppe, Debove Paolo), Ind. vernice, 1955, **9**, № 3, 61—64 (итал.)

Наличие Pb и Cu в составе грунтовок, наносимых на алюминиевые поверхности, вызывает явление электрохим. коррозии. Для уменьшения коррозии алюминия и его сплавов содержание Pb в грунтовках не должно превышать 0,2%, медь практически должна отсутствовать. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 37748. И. З.

59818. **Термочувствительные краски для металлических поверхностей. Тьюс** (Temperaturwarnfarben für industrielle Metalloberflächen. Thews Edmund R.), Metalloberfläche, 1953, **7**, № 9, B 139—B140 (нем.)

Термочувствительные краски (I) содержат соединения (II), изменяющие свой цвет при повышенной т-ре и приобретающие первоначальную окраску по охлаждении. Для удобства нанесения II диспергируются в связующем, большей частью в спирт. р-ре шеллака. Для индикации низких т-р порядка 70° рекомендуется в качестве II смесь $HgJ_2+Cu_2J_2$, полученная путем растворения HgJ_2 в KJ с последующим введением при 60° р-ра $CuSO_4$. Полученный осадок промывается $Na_2S_2O_3$ и тщательно высушивается. Смешение со связующим производится перед употреблением. Описан ряд II, а также приведены таблицы I (без указания состава), пригодных для индикации т-р в интервале от 40 до 650° К. Б.

59819. **Эффективность огнезадерживающего действия красок. Пиккард, Симс** (The effectiveness of fire retardant paints. Pickard R. W., Simms D. L.), Industr. Finish., 1955, **9**, № 88, 154—156, 158 (англ.)

Окраска может понизить воспламеняемость или задержать распространение огня на горючей поверхноcти. Краски, образующие вспучивающиеся, пузырящиеся при нагревании покрытия, получаемые на основе мочевиноформальдегидных смол и первичного кислого фосфата аммония, способствуют созданию изоляционного слоя на защищаемой поверхности и более эффективны. Факторами, влияющими на огнезащитные свойства красок, являются теплоемкость, уд. теплопроводность красочного слоя и адгезия последнего. Лучшую защиту дают покрытия с низким значением уд. теплопроводности и высоким значением теплоемкости. Они должны не растрескиваться и препятствовать выходу горючих, могущих способствовать распространению пламени газов. Б. Ш.

59820. **Краски с защитным катодным действием, содержащие цинк. Хирши** (Vernici a base di zinco ad effetto protettivo catodico. Hirschi Th.), Ind., vernice, 1955, **9**, № 7, 185—187 (итал.)

Рассмотрен механизм образования ржавчины и катодной защиты. Для защитного действия краска должна содержать до 92% металлич. пигмента и лишь 8% связующего; этого недостаточно, чтобы закрыть все поры между частицами пигмента, но окисление железа на местах этих пор быстро приводит к образованию гидроокисей и карбонатов 2-валентных металлов, и поры закупориваются. Как показали опыты, наиболее эффективны двухслойные покрытия: первый слой краска с Zn-пигментом, второй слой — обычная краска на высыхающем масле. З. Б.

59821. **Термическая полимеризация метилэлеостеарата. Булхаувер, Герардс, Ватерман** (Thermal polymerization of methyl elaeostearate. Boelhouwer C., Geerards J. J. Th. M., Waterman H. J.), Research, 1955, **8**, № 9, S46—S47 (англ.)

При термич. полимеризации метилэлеостеарата структура полученных димеров зависит от т-ры полимеризации. При т-ре <260° продукты полимеризации содержат одно кольцо в молекуле. При повышении т-ры цикличность увеличивается и при т-ре полимеризации 290° образуется 2 кольца на молекулу. Эти результаты совпадают с данными, полученными при полимеризации метиловых эфиров жирных к-т льняного и тунгового масел. Т. Ф.

59822. **Роль кислородсодержащих растворителей в производстве лаков и красок. Мартен** (Le rôle des solvants oxygénés dans l'industrie des peintures et vernis. Martin R.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 8, 683—689 (франц.)

Наиболее важными критериями оценки р-рителей являются: полярность р-рителей, их растворяющая способность скорость, испарения, безвредность (токсичность и пожароопасность), запах. Н. А.

59823. **Новые способы рафинирования ароматических растворителей для лакокрасочной промышленности. Карабасс** (Progrès dans le raffinage des solvants aromatiques pour l'industrie des peintures et vernis. Carabasse J.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 9, 798—801 (франц.)

Описаны 2 новых метода рафинирования сырого бензола и легких масел, получаемых в результате перегонки нефти: так называемый способ «каталитического рафинирования под давлением», основанный на принципе гидрирования сырого бензола, и второй способ, состоящий в том, что сырой бензол ректифицируется на отдельные фракции, после чего каждая фракция обрабатывается соответствующим образом. После обработки по второму способу ароматич. р-рители отличаются более низким уд. весом, полным отсутствием агрессивного действия и значительно более низким содержанием S, чем р-рители, очищаемые сейчас сульфированием. Выход чистого продукта в этом случае увеличивается, но образуется значительное кол-во смолообразных продуктов, называемых смолами «норсолен». Н. А.

59824. **Недостатки и повреждения покрытий и меры их предотвращения. Шейбер** (Anstrichmängel und Anstrichschäden Mittel und Wege zu ihrer zweckmässigen Verhütung. Scheiber H. E.) Maschinenschaften, 1955, **28**, № 9/10, 113—121 (нем.)

Описаны причины плохой адгезии лакокрасочных покрытий, рассмотрено влияние ржавчины, нагара, влаги, пыли и жирового слоя на адгезию пленок. Н. А.

59825. **Исследование причин разрушения краски возле сварных швов. Пацкевич И. Р., Клочков А. Н., Березкин П. Н., Баутина В. А., Шахматов В. М.,** Сб. статей Челяб. политехн. ин-та, 1955, вып. 7, 82—93

59826. **Лакокрасочная мастерская. Верстрате, Вьялату** (Les traitements de surface des pièces détachées aux ateliers du Landy. Verstraete M., Vialatoux M.), Rev. gén. chemins de fer, 1955, **74**, Sept., 740—745 (франц.)

Описана лакокрасочная мастерская по подготовке и окраске стальных, алюминиевых и латунных частей. Б. Ш.

59827. **Нанесение лаков распылением с подогревом на предприятиях мебельной фирмы. «Rway Furniture Co.» Пауэлл** (The use of hot lacquer at the Rway furniture Co. Powell Charles S.), Furnit. Manufacturer, 1955, **76**, № 9, 29—31, 47 (англ.)

59828. **Огневое распыление пластмасс. Шварц** (Müanyagok lángszórása. Schwartz H.), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 12, 369—373 (венг.)

Обзор работ отделения пластмасс Центрального ин-та сварной техники (ГДР). Г. Ю.

59829. **Электрометрический метод определения времени размягчения глифталевой смолы. Толмаеский И. С.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 2, 207—209

Метод определения времени размягчения глифталевых смол основан на зависимости между вязкостью и электропроводностью. Максим. значение электропроводности соответствует моменту полного размягчения смолы. Н. М.

59830. **Проект германского стандарта DIN 53169 на испытание лакокрасочных материалов. Общие методы испытания растворителей (отбор пробы, удельный вес, коэффициент рефракции, точка вспышки, упругость паров) с пояснениями Тиниуса** (Prüfung von Anstrichstoffen. Allgemeine Prüfungen von Lösungsmiteln. (Probenahme, Dichte, Brechungszahl, Flammpunkt, Viskosität, Dampfdruck). Norm-Enwurf Jannar 1955, DIN 53169 (mit Erläuterungen von Thinins), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 3, 79—80, Farbe und Lack, 1955, **61**, № 3, 122—123 (нем.)

59831. **О стойкости к истиранию органических покрытий фюзеляжей гидросамолетов. Грапп** (Abrasion resistance characteristics of organic finishes on flying boat hulls. Grupp George W.), Organ. Finish., 1955, **16**, № 8, 10—11 (англ.)

Рассматриваются явления воздействия морской воды на фюзеляжи и поплавки гидросамолетов и истирания защитных покрытий о поверхность воды при посадке гидросамолетов. Проведены испытания различных типов хроматных грунтовок и адгезии их, особенно в местах заклепок конструкции. Разработаны спец. диски с высокой окружной скоростью для испытания стойкости на истирание покрытий, наносившихся на контурную модель гидросамолета; условия испытания были приближены к естественным условиям работы гидросамолета. Адгезия в местах заклепок улучшалась при нанесении покрытий распылением, но уменьшалась при увеличении их толщины. Рекомендуется реакционноспособная грунтовка (wash-primer), состоящая из хромата цинка, смолы, H_3PO_4, для предварительно подготовленной поверхности, подвергающейся высокоскоростному трению. Б. Ш.

59832. **Анализ лаков, содержащих нитроцеллюлозу, алкидные смолы и пластификаторы типа фталатов. Суонн, Адамс, Эспозито** (Analysis of lacquers containing nitrocellulose, alkyd resins, and phthalate-type plasticizers. Swann M. H., Adams M. L., Esposito G. G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1426—1429 (англ.)

Трудности определения каждого компонента в лаках, содержащих нитроцеллюлозу, алкидные смолы и пластификаторы на основе фталатов, заключаются в том, что фталевый ангидрид в алкидных смолах и в пластификаторе определяются методом омыления, во время которого нитроцеллюлоза разлагается и продукты ее разложения мешают определению фталатов. Предлагается метод прямого определения общего содержания фталатов спектрографически, с последующим определением фталата пластификатора путем адсорбции р-ра лака. В качестве адсорбента применяется животный уголь и коротко-волокнистый асбест. При пропускании лака пластификатор остается в р-ре, где и определяется, а нитроцеллюлоза и алкидная смола задерживаются на адсорбенте. Описаны процедуры всех применяемых анализов. Т. Ф.

59833. **УФ-спектрофотометрическое исследование процесса окисления льняного масла. Вольф** (Etude spectrophotométrique ultra-violette de l'oxydation de l'huile de lin. Wolff J. P.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 7, 612—617 (франц.)

Исследовалось течение процесса окисления льняного масла при разных т-рах. Установлено, что при окислении при ~20° образуются нестабильные гидроперекиси с конъюгированными связями, быстро разлагающиеся и образующие при этом непредельные соединения. При 100° образуются циклич. перекиси и кислородсодержащие непредельные соединения. При т-ре выше 130° перекиси разрушаются с образованием непредельных соединений, содержащих 3 и 4 двойные связи. Обработка масел отбеливающими землями сопровождается хим. изменениями (разрушением перекисных соединений) и появлением три- и тетраеновых сопряженных связей. Предполагается, что происходящие процессы могут оказывать влияние на способность масел к высыханию. Н. А.

59834. **Объем пустот и маслоемкость. Бесси, Ламминан** (Void volume and oil absorption. Bessey G. E., Lammiman K. A.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1955, **38**, № 11, 694—708 (англ.)

Описаны аппарат и метод быстрого измерения пустот в порошке, сжатом под определенным давлением (до 1750 $кГ/см^2$) и абс. плотности. Мел для побелки имел объем пустот, эквивалентный истинной маслоемкости, определения проводили для порошка мела, сжимавшегося под давл. 896 $кГ/см^2$. Величины маслоемкости зависят как от кол-ва масла, требующегося для образования пленки молекулярной толщины, покрывающей всю внешнюю поверхность частиц, кол-ва масла, необходимого для заполнения доступных внутренних пустот частиц порошка, так и от кол-ва масла, требующегося для заполнения пустот между покрытыми маслом плотно упакованными частицами порошка. Метод может быть применен для других пигментов (белых) и наполнителей, но в каждом случае необходимо определять оптимальное давление сжатия порошка. Б. Ш.

59835. **Определение твердости лаковых пленок. Кровотто** (La determinazione della durezza dei prodotti vernicianti. Crovetto Pietro), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, **32**, № 8, 171 — 176 (итал.)

\Приведена характеристика приборов (для определения твердости лаковых пленок), основанных на следующих принципах: определение пенетрации (приборы Пфунда, Филипса, Шина, Тукона); определение времени затухания колебания (осциллационные приборы Альберт-Кенига, Перша, Сварда, Зейдлера); определение сопротивления царапанию (приборы Клемена, Фабер-Кастелля или Кох-и-Ноора, Кемпфа, Табера). Подробно рассмотрены принцип действия и особенности устройства дюрометра Сварда (модели автоматизированная и неавтоматизированная) и дюрометра Зейдлера. Приведен перевод некоторых итальянских терминов на англ. и нем. языках. Библ. 4 назв. И. З.

59836. О работе мешалок лаковарочных котлов. Подойма В. Д., Лагеренко С. П., Хим. пром-сть, 1955, № 2, 49

Обследование работы трехлопастных пропеллерных мешалок лаковарочных котлов (диам. 1100 *мм*) показало, что после чистки котла потребляемая мешалкой мощность уменьшается на 17—19%, поэтому чистку надо производить чаще, чем через 15 дней. Увеличение числа оборотов мешалки (диам. 400 *мм*) с 280 до 450 об/мин. увеличивает потребляемую ею мощность вдвое, но технологич. процесс (варку глифталевого лака) сокращает на 20—25%, что экономически выгодно. Б. Б.

59837. Новая техника обработки лаков.— (Nuova tecnica nella lavorazione dell vernici.—), Ind. vernice, 1955, 9, № 7, 192 (итал.)

Краткое описание нового аппарата — турбодиспергора — для получения красок непосредственно из пигмента и связующего, минуя стадии получения и разбавления густой пасты. Главными частями аппарата являются чан на 200 *л*, вращающийся ротор и неподвижная пластина, против которой он вращается; система передач позволяет получить несколько скоростей на роторе. Один аппарат заменяет 3 краскотерочные машины, работает быстрее их (300 *кг/час*), занимает мало места, расходует мало энергии. З. Б.

59838. Современные типографские краски.—(Modern printing inks.—), Far East Trade, 1954, 9, № 5, 313—314 (англ.)

В современных типографских красках содержатся синтетич. смолы, обеспечивающие быстрое высыхание и высокий блеск красок. Отмечается сравнительно новый метод сушки, основанный на том, что отдельные смолы способны выпадать из р-ров под действием влаги, и предусматривающий или предварительное увлажнение бумаги или обработку оттисков водяным паром. К. Б.

59839. Методы контроля печатания в лабораторных условиях. Фетско, Уокер, Зетлмойер (Techniques for controlling laboratory printing conditions. Fetsko Jacqueline M., Walker William C., Zettlemoyer Albert C.), Amer. Ink Maker, 1955, **33**, № 10, 34—35, 37—38, 40, 63, 65 (англ.)

Рассматриваются методы контроля процесса печатания при лабор. его изучении. Контроль осуществляется путем измерения: давления при печатании, скорости печатания, толщины пленки краски, т-ры и относительной влажности. Т. Ф.

59840 К. Производство лаков и красок. Под. ред. Чатфилд (Paint and varnish manufacture. Ed. Chatfield H. W. London, Newnes, 1955 (1956) xii, 13—140 p., ill., 35) (англ.)

59841 П. Способ предупреждения образования «апельсинной корки» на пленках пульверизационных лаков (Verfahren zur Vermeidung des Orangehaut-Effektes bei Spritzlacken) [Kredit und Vorwaltungs benk Zug A.-G.]. Австр. пат. 177854, 10.03.54 [Dtsch. Farben Z., 1955, **9**, № 7, 268 (нем.)]

К обычным пульверизационным лакам известного состава, перед их употреблением, добавляют ⩾100%-ный (против обычного) избыток таких мягчителей, которые не растворяют пленкообразователей данного состава, но затем улетучиваются. Такие мягчители содержат в-ва, из которых (при 20 *мм* давления) 40% имеет т. кип. 150—180°, а 60%>180°. Из обычных мягчителей можно применять, напр., дибутилфталат и диоктилфталат, а в качестве летучих добавок применимы хлорированный дифенил, диметил- и диэтилфталат, триацетин. Л. Ф.

59842 П. Способ получения атмосферостойких лаков. Хансен, Вейссенбургер (Verfahren zur Herstellung wetterfeste Filme ergebender Lacke. Hansen Christian Johannes, Weißenburger Helmut) [Bykgulden Lomberg, Chemische Fabrik, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922369, 10.01.55

Способ получения лаков с повышенной атмосферостойкостью и хим. стойкостью, на основе резолов, с высыхающими и полувысыхающими маслами, алкидными смолами или естественными смолами и их эфирами, отличается тем, что применяемые резолы получают непосредственным действием альдегидов (напр., формальдегида) или кетонов на фенольные фракции, кипящие выше 240° и получаемые из смол каменных углей, бурых углей или сланцев Н. А.

59843 П. Краски (Paints) [H. L. Brisbane and Wunderlich, Ltd]. Австрал. пат. 163467, 7.07.55

Для получения связующего улучшенного качества смешивают силиконовый эфир и амин (с основностью выше pKa = 7,8), смесь продолжительное время выдерживают, полученный продукт разливают в бидоны и укупоривают. Патентуются также краски, получаемые на этом связующем. Б. Ш.

59844 П. Композиция для покрытий. Мастерс (Compositions pour enduits. Masters John E.) [Devoe and Raynolds Co. Inc.]. Франц. пат. 1065746, 28.05.54 [Peintures, Pigments, Vernis, 1954, **30**, № 10, 833 (франц.)]

Смесь ненасыщ. триглицеридов масел и эпоксидных смол нагревают при 230—305° до получения гомог. продукта р-ции. Я. К.

59845 П. Способ получения реакционноспособных, самовысыхающих, высокоглянцевых, невыпотевающих лаков и красок. Дреэр (Herstellung von hauchfreie, hochglänzende Anstriche liefernden, selbsttrocknenden Reaktionslacken und-lackfarben. Dreher Emil) [F. Raschig G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922191, 10.01.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 762 (нем.)]

Предлагается применять лаки на основе фенольно- или мочевиноальдегидных смол. Способ отличается тем, что к р-рам реакционноспособных синтетич. смол, с обычной добавкой пластификаторов, пигментов, а также других связующих добавляют малеиновую к-ту (или ее производные) или также другие отвердители. Н. А.

59846 П. Алкидные смолы, модифицированные маслами (Oil-modified alkyd resins) [Lewis Berger and Sons Ltd]. Австрал. пат. 162858, 2.06.55

Патентуется процесс произ-ва тощих алкидных смол (модифицированных высыхающими маслами с изолированными двойными связями и иодным числом 120—205), сополимеризованных с моновиниловым ароматич. соединением. При получении алкидной смолы в р-цию вводят только $^1/_3$—$^2/_3$ от необходимого кол-ва ароматич. дикарбоновой к-ты. После приближения кислотного числа реакционной смеси к нулю т-ру ее снижают до т-ры полимеризации, добавляют ароматич. моновини-

лового соединения, в кол-ве 100—300% от общего необходимого кол-ва ароматич дикарбоновой к-ты и смесь выдерживают при т-ре полимеризации до получения сополимера ароматич. моновинилового соединения со смолой. Затем добавляют остаток ароматич. дикарбоновой к-ты и продолжают этерификацию при т-ре этерификации до падения кислотного числа ниже 50. М. В.

59847 П. Получение лаков из стиролизованных полиэфиров жирных кислот. Шленкер, Хульцш (Styrolisierte Fettsäurepolyester enthaltende Lacke. Schlenker Felix, Hultzsch Kurt) [Chemische Werne Albert]. Пат. ФРГ 923931, 21.02.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 761 (нем.)]

Лаки отличаются содержанием алкоголятов двух- или многоосновных металлов (напр., бутилата алюминия), главным образом в стабилизированном виде, преимущественно растворенных в эфирах β-кетокарбоновых к-т, эфирах малоновой к-ты или в β-дикетонах. Н. А.

59848 П. Способ получения сополимеров производных стирола и высыхающих или полувысыхающих масел. Вейтхёнер, Брокхаузен (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten aus einem Vinylmonomeren der Styrolreihe und trocknenden oder halbtrocknenden Ölen. Weithöner Richard, Brockhausen Karl) [Glasurit-Werke M. Winkelmann A.-G.]. Пат. ФРГ 929448, 27.06.55

Способ получения сополимеров производных стирола и высыхающих или полувысыхающих масел отличается тем, что в качестве регулятора сополимеризации применяют продукт взаимодействия (при 150—250°) серы и непредельных соединений— пропилена, бутадиена, α-метилстирола, тетрагидронафталина, терпенов абиетиновой к-ты или их производных. Эти продукты получают нагреванием серы с соответствующим соединений при 150—250° до полного взаимодействия всей серы. Кол-во регулятора при сополимеризации составляет 0,01—2 вес.% от реакционной смеси. Напр., 1100 *г* лакового льняного масла нагревают до 180—200° и в течение 2 час. вводят смесь 900 *г* стирола, 18 *г* перекиси *трет*-бутила и 1,8 *г* продукта взаимодействия 2 ч. дипентена и 1 ч. серы. После окончания введения стирола т-ру повышают до 220°; через 30 мин. содержание сополимера составляет 99%. Продукт р-ции прозрачен, имеет светлую окраску и низкую вязкость и применяется для произ-ва лаков. А. Ж.

59849 П. Способ получения лаков для электроизоляционных целей. Дишер (Verfahren zur Herstellung von Lacken, insbesondere Isolierlacken für die Elektrotechnik. Discher Friedrich) [Boveri und Cie A.-G.]. Пат. ФРГ 924165, 28.02.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 761 (нем.)]

Способ отличается тем, что нефтяные остатки, напр. нефтяные битумы, нагреваются с фенольными смолами (преимущественно с алкилфенольными), и продукт р-ции перерабатывается в лаки обычным методом, напр., нагревают его с высыхающими маслами (преимущественно с льняным маслом) и затем перерабатывают в лаки. Н. А.

59850 П. Способ изготовления вальцованных масс, растворимых в бензине, для пигментирования лаков. Вейе (Verfahren zur Herstellung von benzinlöslichen farbpigmenthaltigen, zum Anfärben von Lacken geeigneten Walzmassen. Weihe Adolf). [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 922250, 10.01.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 762 (нем.)]

Пигменты, главным образом сажу, перерабатывают на фрикционных вальцах, или подобном оборудовании, со смолообразными производными каучука, отличающимися от него уменьшенным или увеличенным содержанием двойных связей. Н. А.

59851 П. Краска. Домер (Peinture. Daumer P.). Франц. пат. 1079652, 1.12.54 [Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 9, 808 (франц.)]

За счет нестабильности суспензии из пленки при действии воздуха высаживается пленкообразующая часть, что приводит к быстрому схватыванию покрытия. Жидкая часть суспензии состоит из смеси трудно летучего разбавителя с легко летучими активными р-рителями. После нанесения из слоя краски улетучивается в первую очередь активный р-ритель, что вызывает высаживание пленкообразующего в-ва. Н. А.

59852 П. Печатная эмульсия и метод ее приготовления. Лупо (Contact printing emulsion and method of making. Lupo John M., Jr) [Direct Reproduction Corp.]. Пат. США 2716060, 23.08.55

Для получения эмульсии смешивают ~100 вес. ч. воды с ~6—12 вес. ч. пигмента и добавляют к смеси 15—35 вес. ч. лиофильного коллоида, ~15—30 вес. ч. бихромата аммония; после этого вводят 2—4 вес. ч. эмульгирующего в-ва и гидрата окиси аммония в кол-ве, необходимом для установления pH 7,5—10. В качестве пигментов, способных к адсорбированию масла в кол-ве, большем своего веса, применяют: толуидин красный, фталоцианиновый синий, ганза желтый и ламповую сажу (с содержанием 99% C). Коллоидом могут служить — гуммиарабик, трагант, желатин, гидроксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза. Полученную смесь измельчают в мельнице до получения частиц твердого в-ва, проходящих через определенного размера выпускное отверстие мельницы, что обеспечивает полноту эмульгирования и однородность дисперсии твердых частиц пигмента и бихромата аммония. Полученная эмульсия под действием света отверждается и прилипает к гибким листам (как, напр., листы винилового пластиката), образуя прочную, сплошную пленку, даже после повторного сгибания листа. М. В.

59853 П. Печатная казеиновая эмульсия. Лупо (Casein contact printing emulsion. Lupo John M., Jr) [Direct Reproduction Corp.] Пат. США 2716061, 23.08.55

Эмульсию, обладающую свойством удерживаться на поверхности стекла и пластмассы, получают последовательным диспергированием казеина (сычужного казеина или кислых казеинатов металлов) в щел. водн. среде с pH>7 и добавлением твердых пигментных частиц и растворимого в воде светочувствительного бихромата. Кол-ва пигмента и бихромата должны быть достаточны для того, чтобы в окончательной смеси содержалось: пигмента 0,2—6% и бихромата 2—4% от веса смеси; щелочь добавляется до получения pH смеси 8,5—10,5; содержание воды и казеина в смеси устанавливают так, чтобы уд. вес конечной смеси был 1,020—1,045. Полученную смесь обрабатывают в колл. мельнице до тех пор, пока степень измельчения твердых частиц достигнет величины <0,25 *см*, что приведет к эмульгированию и равномерному диспергированию всех компонентов смеси. Полученная казеиновая эмульсия под действием света приклеивается к гибким листам, как, напр. листы винилового пластиката, образуя прочную, сплошную пленку даже после повторного сгибания. Различные оттенки изображения могут быть правильно воспроизведены последовательным нанесением и экспонированием слоев казеиновых эмульсий, содержащих основные пигменты различных цветов. М. В.

59854 П. Эмульсионные лаки. Лунквиц, Гофман, Ребс, Земмиг (Anstrichemulsionen aus Lackrohstoffen. Lunkwitz Julius, Hoffmann Günter, Rebs Hans, Semmig Rudolf) [Dr. Kurt Herberts and Co.]. Пат. ФРГ

922429, 17.01.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 762 (нем.)]

Эмульсионные лаки отличаются тем, что содержат в качестве эмульгатора водорастворимую металлич. комплексную соль альгината аммония. Н. А.

59855 П. Водоразбавляемые краски. Уэйбл, Бернс (Water-thinned paints. Weible Glenn B., Burns Robert J.) [Lockheed Aircraft Corp]. Канад. пат. 506470, 12.10.54

Эмульгатор для разведения в воде густых красок, лаков, эмалей, шеллака и подобных неводн. и не совместимых с водой композиций для покрытий, содержит соединения, состоящие из ацетилпроизводных высокомолекулярных жирнокислотных амидов алкильных полиаминов, алкилолалкильных полиаминов и алкилоламинов, водорастворимого эмульгирующего агента, защитного коллоида и воды. Напр., эмульгатор состоит из 0—7 ч. сульфированного растительного масла, 3—5 ч. казеина, диспергированного в 10—60 ч. воды и 0,5—10 ч. продукта конденсации амида ацилпроизводного жирного ряда, содержащего 10—22 углеродных атома, этанолэтилендиамин и уксусную к-ту. Т. Ф.

59856 П. Применение TiO_2 в лаках, преимущественно горячей сушки (Verwendung von Titandioxyd in Lacken, insbesondere Einbrennlacke) [Titangesellschaft m. b. H.]. Пат. ФРГ 924470, 28.02.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 761 (нем.)]

TiO_2, полученную из Ti-сульфата, высаживают в виде хлопьев из гидросепарированной суспензии такими высадителями, которые в TiO_2 могут образовывать лишь нерастворимые,нереакционноспособные соединения (напр., солями Ca, Sr, Ba, преимущественно уксуснокислыми). Такая TiO_2 применяется для получения светостойких эмалей, особенно горячей сушки. Н. А.

59857 П. Способ получения фталоцианинов металлов (Process for preparing metal phthalocyanines) [General Aniline & Film Corporation]. Англ. пат. 729123, 729124, 04.05.55,[Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2957, 1534 (англ.)]

Улучшение способа получения металлофталоцианиновых пигментов по мочевинному способу, дающее хорошие выходы и высокую чистоту получаемого продукта. Основой способа является применение промотора, содержащего смесь в-ва, отдающего азот (напр., мочевины), и ароматич. фталоцианинового промежуточного продукта, вместе с некоторыми металлич. солями бензолсульфокислоты. В. У.

59858 П. Огнезащитная краска. Шуленбург (Feuerschutzmittel. Schulenburg Wilhelm) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler.]. Пат. ФРГ 922482 17.01.55 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 7, 269 (нем.)]

Краска содержит соль азотсодержащей смолы (основного характера) и минер. к-ты, в частности, фосфорной, в данном случае с добавками углеводов, белков, пигментов, наполнителей, клеев, антисептиков, инсектисидов и фунгисидов. Смоляной компонент состоит, напр., из продукта конденсации альдегида (особенно формальдегида) с меламином, аммелином, гуанамином, т. е., с производными 1,3,5-триазина. Краска пригодна для обработки дерева, ткани, бумаги и изделий из них. Л. Ф.

59859 П. Состав для дорожных знаков. Арвен (Produit pour la signalisation rontière. Arvin H.). Франц. пат. 1075374, 15.10.54 [Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 9, 808 (франц.)]

Состав представляет собой смесь песка, синтетич. смолы, минер. масла и различных пигментов, которую наносят в горячем виде на поверхность. Н. А.

59860 П. Средства для улучшения розлива лаков и красок. Паш, Клуге (Verlaufmittel für Lacne und Lackfarben. Pasch Richard, Kluge Karl Heinz) [Dr. B. Plate and Co.]. Пат. ФРГ 924336, 28.02.55 [Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 761 (нем.)]

В качестве таких средств рекомендуют основные алюминиевые соли бензойной, кротоновой или других органич. к-т, которые могут быть нейтрализованы этими же или другими органич. к-тами. Целесообразно их применять в виде р-ров в жирных маслах. Н. А.

59861 П. Процесс пропитки электрического индукционного аппарата. Цвеллинг (Process of impregnating electrical induction apparatus. Zwelling Martin I.) [McGraw Electric Co.]. Пат. США 2707156, 24.04.55

Процесс пропитки пористой проводящей катушки, имеющей внешнюю и внутреннюю обмотки для электрич. индукционного аппарата, состоит в погружении катушки, содержащей абсорбированную влагу, в термореактивную лаковую смесь с летучими р-рителями на время, достаточное для пропитки только внешней обмотки, извлечении катушки из лака и сушке ее при нагревании для испарения р-рителя, влаги и образования лакового слоя. Затем пропитывают катушку диэлектрич. маслом для заполнения пустот, оставленных лаком, и пустот во внутренней обмотке катушки. Б. Б.

59862 П. Рефлектирующая краска или лак. Ландрио (Peinture ou vernis réfléchissant) [Landriault A. O. A.]. Франц. пат. 1080421, 3.12.54 [Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 9, 808 (франц.)]

Для получения рефлектирующего покрытия, отражающего свет во всех направлениях, применяют очень маленькие полированные шарики, которые располагают рядом друг с другом, покрывают бесцветным лаком для предохранения от ржавчины и цементации. Н. А.

59863 П. Материалы линолеумного типа, пропитанные асфальтом и метод их приготовления. Стантон, Спенс (Asphalt-impregnated linoleum-type articles and method of making same. Stanton George William, Spence Thomas C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2707157, 26.04.55

Материал линолеумного типа состоит из волокнистого листа, пропитанного асфальтом и имеющего верхний слой, совместимый с обесцвечивающими фракциями асфальта и состоящий из в-в типа масляных красок и эмалей, синтетич. смол и полимерных пластизолей. Улучшение изделия достигается введением между асфальтовым и верхним слоями промежуточного кроющего слоя, состоящего в основном из сополимера хотя бы 70%-винилиденхлорида с 1 или 2 соединениями из группы, включающей винилхлорид, винилацетат, акрилонитрил и алкильные эфиры акриловой и метакриловой к-т, содержащие 1—8 атомов C в алкиле. Б. Б.

59864 П. Полировальный состав для автомобилей. Руссо, Кук (Automobile polish compositions. Russo Dominick, Cooke Henry H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2716610, 30.08.55

Патентуется состав, содержащий (в %): ~0,1 маслорастворимого K- или Na-сульфоната нефтяных углеводородов (petroleum sulfonate) с мол. в. 450—550, 3,0 камфарного масла, 8,4 веретённого масла, 2,0 бентонита, 0,33 водорастворимого эмульгатора (в качестве которого можно взять сульфат спирта с молекулой средней длины, производные сульфированного сложного эфира или сульфированные ароматич. производные), 12,5 инфузорной земли и 73,67 воды. Б. Ш.

См. также: 57082, 58703, 59405, 59732, 60428, 60440, 60596

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

59865. Анизотропия диэлектрических свойств древесины. Хойендаль (Traeets dielektriske anisotropi. Højendahl Kristian), Kemisk, 1953, **34**, № 11, 82—84 (дат.)

Зависимость диэлектрич. проницаемости ε древесины тикового дерева от т-ры t при частоте 10^6—10^7 выражается для продольного направления древесины ур-нием $\varepsilon = 2{,}9 + 0{,}007\ t$, для радиального направления $\varepsilon = 2{,}0 + 0{,}003\ t$. Для зависимости дипольной проводимости Λ от абс. т-ры T при постоянной длине волны, выведено ур-ние $\Lambda_{макс}/\Lambda = \cosh \varepsilon/R\ (1/T_{макс} - 1/T)$ (**I**), где cos h — гиперболический косинус, ε — критич. энергия вращения диполей в *кал*, R — газовая постоянная, $T_{макс}$ — абс. т-ра, соответствующая максим. значению $\Lambda = \Lambda_{макс}$. Зависимость значения $\Lambda/\Lambda_{акс}$ по ур-нию (**I**) от т-ры в °C и $\Lambda \times 10^{-8}$ *ом/см* для древесины в продольном и радиальном направлениях и для фильтровальной бумаги определена на волнах длиной 276, 900 и 2230 *м*. Кривые имеют максимум в области т-р около 0°, возрастающий с уменьшением длины волны и с увеличением дипольной проводимости. Угол отклонения диполей древесины при их вращении составляет 32—33°. Значения ε для древесины 2500, для бумаги — 3600 *кал*. К. Г.

59866. Сорбция древесного волокна в зависимости от химико-морфологического строения. Рункель (Die Sorption der Holzfaser in morphologisch-chemischer Betrachtung. Runkel Roland O. H.), Holz Roh-und Werkstoff, 1954, **12**, № 6, 226—232 (нем.)

Отмечается значение хим. строения древесины для сорбции и набухания в воде и роль гемицеллюлоз (наряду с целлюлозой) в сорбционном связывании воды, проявляющемся также в технич. волокнистых материалах (полуцеллюлоза и целлюлоза). Ю. В.

59867. Изучение лигнина рисовой шелухи, шелухи орехов бетеля и бамбука. Часть II. Нитролигнин. Али, Кхундкар (Studies on rice husk, betelnut husk and bamboo lignins. Part II. Nitrolignins. Ali M. Erfan, Khundkar M. H.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 6, 471—474 (англ.)

При нитровании лигнина (HNO_3, уд. в. 1,42 в уксусном ангидриде), изолированного по методу Вильштеттера из рисовой шелухи, шелухи ореха бетеля и бамбука получены 3 различные фракции нитролигнина: 1) не растворимая в конц. HNO_3, но растворимая в метиловом спирте; 2) не растворимая в конц. HNO_3 и метиловом спирте и 3) растворимая в конц. HNO_3, но выпадающая при разбавлении. Выход первой фракции выше 2-й и 3-й, а общий выход нитролигнина примерно одинаковый для всех видов сырья, из которого выделялся лигнин. Соотношение C : H во всех фракциях близко 1 : 1, что указывает на существование бензоидного строения данных соединений. Экспериментально доказано, что азот в нитратной форме отсутствует. Часть I, см. РЖХим, 1955, 15353. И. Г.

59868. Переработка древесины в псевдоожиженном слое. Новый путь к повышению производительности промышленности химической переработки древесины. Козмал (Fluidizačná technika. Nová cesta ku zvýšeniu, produktivity priemyslu chemického spracovania dreva. Kozmál František), Papier a celulosa, 1954, **9**, № 10, 210—213 (словац.; рез. русс.)

Описана переработка указанным способом мелких древесных отходов и сухого остатка черных щелоков от сульфатной варки. Л. П.

59869. Непрерывная разгонка смол. Гусаков В. Н., Заболотский М. В., Терентьева В. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 6—9

Описаны метод и схема опытной установки для разгонки смолы во взвешенном состоянии в токе теплоносителя (перегретый пар и топочные газы). В качестве распыливающего аппарата выбран дисковый распылитель диам. 500 *мм*, делающий 3000 об/мин и обеспечивающий наиболее равномерную плотность орошения камеры. Постоянное присутствие в смоле воды и к-т, испаряющихся вместе с маслами, обусловливает гидролиз высокомолекулярных соединений смолы и повышенный выход масел. При расходе теплоносителя на 1 *кг* безводн. смолы 1,8—4,0 *кг*, т-ре процесса 195—235°, общий выход суммарных масел равнялся 40—65% к безводн. смоле, пека 33,5—60%. Установка позволяет регулировать производительность, выход масел и расход теплоносителя. А. Х.

59870. Подсочка сосновых насаждений в Польше. Устинович Б. П., Куприянов И. Г., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 29—32

Описан способ подсочки, разработанный в Польше. Приведены рис. шаблона для наметки усов и желобка, а также двуплечного хака. В настоящее время к двуплечному хаку приспособлен регулятор, который позволяет наносить подновки на любой высоте непосредственно с земли обеими руками. Сбор живицы производится в металлич. бочки специальной конструкции, снабженные герметически закрывающимся отъемным верхним дном. А. Х.

59871. Щелочная активация гидролизного лигнина. Сухановский С. И., Чудаков М. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 410—415

Изучены три способа щел. активации гидролизного лигнина: водно-щелочная, сухая щелочная и щелочная в среде инертного теплоносителя (петролатум, т. пл. 45—50°). Щел. активация в среде инертного теплоносителя значительно увеличивает растворение лигнина при повышенном расходе NaOH (нерастворимого остатка 3,5—2,8%). А. Х.

59872. Последние достижения в области изучения стойкости и токсичности химических средств предохранения древесины. Прайс, Кук (Recent developments in the evaluation of the permanence and toxicity of wood preservatives. Price E. A. S., Cook C. D.), Timber Technol., 1955, **63**, № 2196, 531—536 (англ.)

59873. Методы пропитки строительного материала. Хольмгрен (Metoder för impregnering av virke. Holmgren Hans), Byggmästaren, 1954, **B 33**, № 10, 185—188 (швед.)

59874. Каменноугольное масло в качестве средства защиты древесины. Бавендамм, Бельман (Steinkohlenteeröl. Holzschutzmittel. Bavendamm W., Bellmann H.), Holz Roh-und Werkstoff, 1955, **13**, № 12, 485—488 (нем.)

Технические условия, хим. характеристика, активность (в качестве фунгицида и инсектицида) каменноугольного масла и применение его для пропитки древесины. Ю. В.

59875. Исследование отхода производства монохромата натрия в качестве антисептика. Арзуманян Г. А., Изв. АН АрмССР, Сер. физ.-матем., естеств. и техн. н., 1955, **8**, № 6, 75—85 (рез. арм.)

Для защиты древесины от гниения испытаны отходы (отвал) от произ-ва хромовокислого натра, содержащие его в кол-ве 2—4%. Рекомендуется применение отвала для опор линий электропередач и связи, шпал, деревянных фундаментов путем устройства вокруг деревянных элементов бандажей в виде засыпок, аналогично тому, как это делалось огарками серного колчедана. А. Х.

59876. Прогресс в целлюлозной промышленности. Сандстрем (Pulpman's progress. Sandström

Gösta E.), Industria (Stockholm), 1953, 42—45, 66, 68, 70, Internat. (issue), 1953/54 (англ.)

59877. **О состоянии пентозанов в древесной целлюлозе.** **Мацудзаки, Хатано, Абе, Собуэ** (On the state of pentosan in wood pulps. Matsuzaki Kei, Hatano Akira, Abe Toru, Sobue Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 8, 483—485 (англ.)

В результате обработки целлюлозы (Ц) красной сосны и бука, кипящей 4 н. HCl в течение 1—7 час., затем кипящим 1%-ным р-ром NaOH в продолжение получаса, а также 4—17,5% р-рами NaOH при 20° с последующим гидролизом 2,5 н. H_2SO_4 при 95—100° в течение 1 часа, показано, что как в Ц сосны, так и в Ц бука при обработке по 1-му способу (интермицеллярные р-ции) остается не менее 0,5% пентозанов (П). При обработке по 2-му способу, в случае применения р-ров щелочи выше 10%, которые очевидно могут проникать в кристаллич. область Ц (интрамицеллярные р-ции), можно достигнуть снижения содержания П до 0,2%. Повидимому, П участвуют в построении кристаллич. области древесной Ц, хотя большая их часть находится в аморфной области. Больших различий в поведении П Ц красной сосны и бука не наблюдалось. Определение содержания пентозанов в остатке Ц проводилось колориметрич. методом с анилином и методом хроматографии на бумаге. М. Ш.

59878. **Местное целлюлозное сырье для производства целлюлозы, бумаги и картона. Часть XXVI. Целлюлоза, писчая и печатная бумага из эвкалипта** (*Eucalyptus globulus* Labill). **Бхат, Карник** (Indigenous cellulosic raw materials for the production of pulp, paper and board. Part XXVI. Chemical pulps and writing and printing papers from blue gum (*Eucalyptus globulus* Labill). Bhaf R. V., Harnik M. G.), Indian Pulp and Paper, 1955, **10**, № 4, 215—220 (англ.)

Древесина эвкалипта (*Eucalyptus globulus* Labill) содержит (в % на абсолютно сухой вес) 60,95 целлюлозы (Ц); 20,27 лигнина, 15,52 пентазана. Из нее в лабор. и полузаводских условиях сульфатным способом ($NaOH : Na_2S = 3:1$, продолжительность варки 6 час.; т-ра 142—170°) получена Ц с выходом небеленой 58,3%, беленой—56,0%. Средняя длина волокна 1,11 *мм*. диаметр ~0,014 *мм*. Ц пригодна для изготовления печатной бумаги; при получении писчей бумаги необходимо добавлять ~ 30% длинноволокнистой Ц, напр. из бамбука. Часть XXV, см. РЖХим, 1956, 37801. Н. Р.

59879. **Целлюлоза для картона из** *Themeda arundinacea* и *Vetiveria zizanioides*. **Бхат, Сингх** (Pulp for strawboards from ulla grass and panni grass. Bhat R. V., Singh Man Mohan), Indian Pulp and Paper, 1955, **9**, № 12, 576—581 (англ.)

При варке измельченной соломы *Themeda arundinacea* с 15%-ным р-ром извести (I), считая на CaO, при 140°, или 10%-ным р-ром I при 162° и соломы *Vetiveria zizanioides* с 15%-ным р-ром I при 162° получена целлюлоза (Ц), пригодная (цвет и прочность) для произ-ва тонкого картона. Ц из соломы той и другой травы при варке с 10%-ным р-ром I и 162° по выходу и качеству не уступает Ц из соломы злаков. Высокое содержание пентозанов в этих травах (22,03% и 25,45%) ускоряет процесс размола Ц, причем Ц из *V. zizanioides* размалывается до той же степени помола в более короткий срок чем Ц из *T. arundinacea*. Н. Р.

59880. **Пригодность древесины некоторых индийских древесных пород для бумажного производства. Дешпанд** (Some important pulp-woods of India. Deshpande P. R.), Indian Pulp and Paper, 1955, **10**, № 1, 57—62 (англ.)

Изучено анатомич. строение мацерированного древесного волокна ряда хвойных (*Abies Pindrow*, *Picea Morinda*, *Pinus Longifolia*) и лиственных (*Bombax Malabaricum*, *Boswellio serrata*, *Garuga Pinnata*, *Kydia Calycina* и *Lannea Grandis*) древесных пород, произрастающих в Индии, для выяснения возможности их использования для изготовления бумаги. Н. Р.

59881. **Сульфитная варка с повышенным выходом. Непосредственное измерение pH при повышенной температуре и давлении в процессе сульфитной варки. Ингрубер** (High-yield sulphite pulping. The direct measurement of pH at elevated temperature and pressure during sulphite pulping. Ingruber O. V.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, 55, № 10, 124—131 (англ.)

Для точного и непрерывного определения pH в процессе сульфитной варки сконструирован прибор, при помощи которого возможны измерения pH при повышенных т-рах (до 165°) и давлениях (до 9,84 *ат*). Испытания показали полную его практическую пригодность и возможность применения в целлюлознобумажном произ-ве и других промышленностях. Конструктивные особенности прибора не освещены. Приведены кривые изменения pH в процессе варки (в различные ее периоды), кривые, характеризующие pH варочного р-ра при различных основаниях и с применением предварительной пропарки щепы. См. также РЖХим, 1956, 37803. М. Б.

59882. **Производство целлюлозы. Фулон** (Neuere Zellstoff-Verfahren. Foulon A.), Östers, Papier-Ztd, 1953, 59, № 8, 15, № 9, 9 (нем.)

При проведении сульфитных варок используется щепа, обессмоленная экстракцией сульфатным скипидаром; приведен ряд других особенностей при произ-ве целлюлозы. М. Б.

59883. **Производство соломенной полумассы и целлюлозы. Грубштейн** (Szalmafélanyag és szalmacellulóz gyártása. Grubstejn B. D.), Papir és nyomdatechn., 1954, **6**, № 6, 161—163 (венг.) Перевод. См. РЖХим, 1955, 12906

59884. **Структура альфа-целлюлозы хлопка. Дас, Митра, Уэрем** (Structure of cotton alpha-cellulose. Das D. B., Mitra M K., Wareham J. F.), Nature, 1954, **174**, № 4440, 1058—1059 (англ.)

Суровый хлопок содержит небольшое кол-во пентозанов, которые удаляют при продолжительном кипячении в щелочи и после обработки 17,5%-ным NaOH для получения очищ. α-целлюлозы. Воска предварительно удаляют тщательной экстракцией спиртом и эфиром. Хроматографич. анализом установлено, что суровый хлопок содержит глюкозу, ксилозу и арабинозу. Определение кол-ва пентозанов, связанных с α-целлюлозой, находится еще в стадии изучения. Тем не менее по ряду хроматограмм можно видеть, что кол-во пентозанов в хлопке-сырце значительно. Е. Т—Э.

59885. **Степень полимеризации природных целлюлоз. Маркс, Шульц** (Über den Polymerisationsgrad nativer Cellulosen. Marx Marianne, Schulz G. V.), Das Papier, 1955, **9**, № 1/2, 13—16 (нем.; рез. англ., франц.)

Целлюлоза (Ц) без снижения степени полимеризации (СП) была изолирована из различных видов хлопка, хлопкового пуха, рами, льна, кукурузных стеблей, еловой и буковой древесины и других природных в-в, содержащих Ц, путем обработки после экстракции ацетоном жиров и восков р-ром 2%-ного NaOH при 100° в среде чистого азота. Определена вязкость очищ. Ц в виде нитроцеллюлозы и построена кривая распределения СП. Содержание Ц в (%) в хлопке 83,6—87,5, в рами 59,8, льне 54,8, бактериальной Ц 34,1%, в еловой сульфитной целлюлозе 76,8%. Соотношение между

вязкостью нитроцеллюлозы и вязкостью медноаммиачного р-ра Ц для хлопка, рами ~2,7, для бактериальной целлюлозы 3,6, для еловой Ц~3,0. Все кривые распределения СП показывают, что основная часть макромолекул имеет примерно одинаковую длину: для хлопка СП 6200—7800, для льна 8000, для рами 6500, для бактериальной целлюлозы 2700, для древесных целлюлоз 3050—3300. А. П.

59886. **Изменения в волокнах древесной целлюлозы при действии разбавленных органических кислот. Корчемкин Ф. И., Жеребов Л. П.**, Бум. пром-сть, 1955, № 5, 7—8

При обработке древесной целлюлозы (Ц), полученной сульфитным и сульфатным способами, 1 н. р-ром CH_3COOH или $HCOOH$ при т-ре около 100° (в кипящей водяной бане) в продолжение 4 час. происходит разрушение элементов строения (наружных слоев), стенок целлюлозных волокон, обусловливающих образование четок при набухании Ц в реактиве Швейцера. М. Ш.

59887. **Применение абсорбционной спектрофотометрии в химии целлюлозы. Шурц** (Die Anwendung der Absorptionsspektrophotometrie auf Probleme der Zellstoffchemie. Schurz Josef), Papier, 1954, **8**, № 5/6, 73—78 (нем.)

Описано измерение УФ-абсорбции различных видов целлюлозы и щел. экстрактов из древесины и «желтых щелоков» (отжатый р-р NaOH при произ-ве вискозы). Ю. В.

59888. **О новом щелочном растворителе для целлюлозы: система целлюлоза — $Fe(OH)_3$ — винная кислота — NaOH. Яйме, Фербург** (Über ein neues alkalisches Lösungsmittel für Cellulose: das System Cellulose — Eisen (III) — hydroxyd — Weinsäure — Natrium hydroxyd. Jayme G., Verburg W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern., 1954, № 4, 193—199 (нем.)

Трехкомпонентные р-ры (ТР) приготовлялись растворением свежеосажденного $Fe(OH)_3$ в р-ре битартрата Na; через 24 часа добавлялся конц. р-р NaOH, затем р-р разбавлялся водой до нужной конц-ии. Окраска ТР (от зеленой до краснокоричневой) зависит от содержания Fe и NaOH в р-ре. Для растворения использована целлюлоза (I) для искусств. шелка. 0,25 *г* тщательно распушенной I встряхивали с 10 *мл* ТР в склянке со шлифом. Для первых опытов указанная I деструктирована разб. H_2SO_4 до СП 250. В некоторых случаях помутнение наступало через 6 час., иногда открытые р-ры оставались без изменений 6 недель. Установлено, что ТР, являющиеся р-рителями I, занимают очень небольшую область на треугольной диаграмме состава. ТР с общим содержанием неорганич. компонентов в 350 *г/л* являются р-рителем I, если нормальность р-ра по NaOH равна 2—3, т. е. при конц-ии NaOH от 8 до 12%, что является областью максим. набухания I. Растворяющая способность ТР не повышается с увеличением конц-ии, следовательно, она связана не с образованием целлюлозного комплекса, а с вызываемым NaOH максим. эффектом набухания I, который усиливается добавлением тартрата Fe—Na, что и приводит к растворению I. А. Я.

59889. **Полисахариды из отработанных сульфитных щелоков. Шоу** (Polysaccharides from waste sulphite liquor. Shaw A. C.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 1, 95—97 (англ.)

Полисахариды (I) из отработанного сульфитного щелока (Щ) выделены: а) комбинацией диализа, осаждением р-рителями, ионообменом и хроматографией на бумаге и (б) осаждением органич. основаниями и последующим фракционированием с помощью активированного угля. Получено 5 фракций I в первом случае в кол-ве ~3% от веса твердых в-в Щ, во втором свыше 7%. Из значений R_f и эквивалентных весов найдены осколки молекул с степенью полимеризации 2—7; хроматографически чистые фракции не получены. Опыты колич. гидролиза обнаружили присутствие манозы, глюкозы, ксилозы, галактозы и, в одной из фракций, рамнозы. Ю. В.

59890. **Механические и химические процессы в печах для регенерации сульфатных щелоков. Гнетковский** (Mechanické a chemické pochody v regeneračních kotlích sulfátek. Hnětkovský Václav), Papir a celulosa, 1953, **8**, № 4, 77—79 (чеш.; рез. русс.)

Описаны хим. процессы при сжигании щелока и рассмотрены условия, при которых регенерация протекает экономично. Указаны величины потерь химикалий при регенерации и их причины. Е. Ш.

59891. **Новое оборудование для варки и отбелки целлюлозы в центральной лаборатории Шведской целлюлозной промышленности. Хеглунд** (Recent installations of pulping and bleaching equipment at the central Laboratory of the Swedish cellulose industry. Hägglund Sven-Erik), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 19, 717—721 (англ.; рез. швед.)

В лаборатории организованной в тридцатых годах, имеются батарея из 4 варочных котлов (емк. 10 *л*) с принудительной циркуляцией варочной жидкости, варочный котел емк. 2 $м^3$ со всей необходимой арматурой и установками для сортирования и отбелки целлюлозы; отбельная установка последнего типа «АВ Катуч». Сортирование может быть осуществлено любым из ходовых типов сортировок и очистной аппаратуры. Приведены схемы и фотографии. М. Б.

59892. **Производство бумаги. Смит** (The making of paper. Smith Vincent S.), Sales and Wants Advertiser, 1954, **68**, № 809, 58, 61—62 (англ.)

59893. **Целлюлоза и бумага. Годичный обзор. Хобс, Джонс** (Pulp and paper Annual review. Hobbs Robert B., Jones William T.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 32A—34A (англ.)

59894. **Гидравлика напорного ящика и линейки. Ван-дер-Мер** (Hydraulics of flowbox and slice. Van der Meer W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 13, 103—109 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 20964.

59895. **Переменные факторы в процессе формования ручных отливок. Уотсон, Фаррант, Коэн** (Variables in the formation of handsheets. Watson A. J., Farrant Gwenneth, Cohen W. E.), Proc. Austral. Pulp and Paper Inds. Techn. Assoc., 1953, **7**, 68—84 (англ.)

Установлено, что незначительные отклонения от устанавливаемых методикой условий изготовления отливок (степень разработки волокна, повторное использование волокнистого материала после определения степени размола, перемешивание массы при изготовлении ручных отливок, ее т-ра, характеристика сетки, прессование, изменение числа одновременно отпрессовываемых отливок и т. д.), сопровождается изменением механич. прочности бумаги. М. Б.

59896. **Связь между фракционным составом по длине волокна, показателем длины волокна и физическими свойствами бумаги ручного черпания. Нейделман, Шмут, Краске, Ларсон** (The interrelationship of fiber length distribution, fiber length index, and physical characteristics of handsheets. Nadelman A. H., Schmut R., Kraske D. J., Larson R. I.), Tappi, 1955, **38**, № 5, 304—309 (англ.)

В результате проведенного исследования сделан вывод, что показатель средней длины волокна является

весьма чувствительным в первой стадии размола, показатели фракционного состава и садкости в этот период изменяются мало. Наоборот, показатель фракционного состава имеет максим. чувствительность в высоких областях размола, тогда как показатель средней длины волокна в этом случае изменяется мало. В процессе размола состав волокон в отдельных фракциях остается неизменным, меняется лишь кол-во фракций. Физ. свойства бумаги в отношении прочности сильно изменяются в зависимости от размола массы, однако свойства бумаги, изготовленные из отдельных фракций, остаются постоянными. Приведены данные о свойствах бумаги, изготовленной из всей массы и из отдельных ее фракций в разных стадиях размола. С. И.

59897. **Влияние натяжения при сушке на свойства бумаги. Брехт, Потман** (Der Einfluß der beim Trocknen von Papier herrschenden Zugkräfte auf das Verhalten des Papiers. Brecht Walter, Pothman Dieter), Das Papier, 1955, **9**, № 13—14, 304—311 (нем.; резуме англ., франц.)

Изучались: т-ра бумаги, изменения в содержании сухих в-в, усадка и растяжение, происходящие при сушке бумажного листа (с изотропным расположением волокна) под влиянием определенного натяжения. Бумага, изготовленная из одной и той же массы, имела более высокую растяжимость при разрыве и лучшие эластичные свойства, если усадка при сушке происходила свободно. Увеличение натяжения увеличивало разрывную длину, но снижало растяжение при разрыве в направлении действия натяжения. Это особенно было заметно в том случае, когда натяжение действовало на сырой лист в течение большей части сушки. При натяжении мокрого листа выше известного предела нарушается его структура и резко падает прочность. С. И.

59898. **Свойства волокна и соотношение волокно-вода с учётом изменений прочности и реологии влажного полотна бумаги. Лайн, Галли** (Fiber properties and fiber-water relationships in relation to the strength and rheology of wet webs. Lyne L. M., Gally W.), Tappi, 1954, **37**, № 12, 581—596; Pulp and paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 13, 158—171 (англ.)

Исследовано увеличение прочности бумаги (Б) при повышении степени разработки волокна и снижении ее влажности (мокрое прессование, сушка). Объем воздушных пространств в толще Б, выражаемый в % к общему объему Б, обусловливает степень ее уплотненности, содержание в ней сухого в-ва и силу связей между волокнами (прочность). Эластично-пластические свойства Б остаются одинаковыми в широком диапазоне изменений ее влажности. Так бумажное полотно (БП), с содержанием сухого волокна 8%, имеет те же реологические свойства, какие наблюдались у сухой Б. Двойственная природа механизма создания прочности Б (растяжение внешних поверхностей отдельных волокон и создание межволоконных связей) проявляется при испытании влажного БП (различной степени увлажнения) на сопротивление растяжимости и разрыву при увеличивающейся нагрузке. Растяжимость влажной Б значительно больше, чем сухой и достигает своего максим. значения при содержании сухого в-ва в Б 20—25%, снижаясь при дальнейшем увеличении сухого в-ва в Б. Последнее объясняется понижением действия поверхностной энергии, достигающей своего миним. значения при содержании сухого в-ва ~80%, т. е. до области усадки отдельных волокон. Условия формования мокрого БП обусловливают эластично-пластичные свойства Б. М. Б.

59899. **О дисперсности пигментов. Уиллетс, Георгевич** (Some aspects of dispersion. Willets W. R., Georgevits L. E.), Tappi, 1955, **38**, № 10, 612—618 (англ.)

Высокая степень дисперсности пигментов улучшает печатные свойства и белизну бумаги. Диспергирование пигментов достигается размолом в присутствии поверхностноактивных в-в (натрийгексаметафосфат, гуммиарабик, тетранатрийпирофосфат и др.). Очень важно, чтобы диспергированный пигмент не флокулировал и не агломерировался, чтобы не создавалась грубая поверхность бумаги и не ухудшались печатные свойства бумаги. Диспергированный пигмент флокулирует при быстрой добавке щел. казеина или протеина, то же может произойти вследствие механич. и температурной неустойчивости латекса, из-за выщелачивания глинозема из покровного слоя и других факторов. Лабор. испытания, подтвержденные заводскими опытами, показали трудность обобщения в отношении оптимальных условий применения диспергаторов и методов размола пигментов. Эти условия должны определяться индивидуально для каждого конкретного случая. С. И.

59900. **Изменение скорости сушки в сушильной части бумагоделательной машины. Монтгомери** (Variation of drying rates through the drier section. Montgomery A. E.), Paper Ind., 1954, **36**, № 3, 294—295 (англ.)

Проведено обследование сушильных частей 35 бумагоделательных и картонных машин при выработке различных сортов бумаги и картона весом *м²* от 15 до 750 *г* при рабочих скоростях от 16 до 350 *м/мин* и при кол-ве сушильных цилиндров от 10 до 141. Приводится методика отбора образцов бумаги и испытания сушильных частей. При испытании большой картонной машины, оборудованной 117 сушильными цилиндрами, при выработке картона весом 330 *г/м²* скорость сушки на первых 8 цилиндрах этой машины была низкой, на следующих сушильных цилиндрах (до цилиндра № 60)— высокой и достаточно постоянной, с 60 по 88-й цилиндр — постепенно снижалась и на последних 29 цилиндрах была крайне низкой. На первых 85 сушильных цилиндрах скорость сушки была в 15 раз выше, нежели на 32 последних. При постоянном давлении пара в сушильных цилиндрах скорость сушки до влажности бумаги 10—15% примерно постоянна, при дальнейшем же снижении влажности скорость сушки заметно снижалась. С. И.

59901. **Каландрирование. Купер** (Calander operation. Cooper E. W. G.), Proc. Austral Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1953, № 7, 24—53 (англ.)

Обсуждены условия, необходимые для каландрирования широкого ассортимента бумаг, с характеристикой и освещением особенностей конструкции машинных каландров и суперкаландров и спец. требований к их монтажу. М. Б.

59902. **Сбор и повторное использование воды. Томпсон** (Water conservation and re-use. Thompson W. C.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18**, № 6, 60—62 (англ.)

На целлюлозно-бумажном предприятии «West Virginia Pulp and Paper Company» в Ковингтоне (шт. Виргиния) произведена полная реконструкция системы оборотных вод, с включением в нее фильтров Вако. Сточные воды собираются в три отдельные потока: воды от выработки беленых бумаг (ББ), вода от изготовления бумаг из небеленой целлюлозы (НБ) и из отдела переработки полуцеллюлозы (ПЦ). Избыток оборотных вод от ББ поступает в поток НБ, а из последнего, в свою очередь, передается в ПЦ. Воды ББ, поступающие на фильтр Вако, содержат ~ 0,3 *г/л* волокна; здесь улавливается ~ 80—85% волокна, а осветленная вода возвращается на произ-во. Содержание волокна в этой воде может быть при желании понижено, но это не обусловливается необходимостью более совершенной ее очистки перед возвратом в произ-во. Вода ПЦ содержит волокна почти в 1,5 раза больше, чем ББ

и осветляется также на фильтре Вако. Степень улавливания волокна при этом составляет ~70%. Сброс волокна в реку почти полностью прекращен. Расход свежей воды сократился. М. Б.

59903. **Статистическое изучение смоляной проклейки при оценке переменных факторов. I. Зависимость между концентрацией клея и двусторонностью бумаги. Вудинг** (Statistical studies of rosin sizing evaluation variables: I. The relationship of size test values to size concentration and two-sidedness. Wooding W. M.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 11, 121—128 (англ.)

Исследована проклейка бумаги 4 различными смоляными клеями при разных дозировках клея. Степень проклейки испытана: по скорости проникновения молочной к-ты через бумагу, по поглощению воды, по скорости проникновения чернил и методом Currier Slack. На основании обработки результатов исследования методами вариационной статистики сделан вывод, что 1) относительные результаты испытания проклейки различными методами не являются постоянными, 2) двухсторонность проклейки фиксируется не всеми методами испытания; степень двухсторонности проклейки изменяется в зависимости от дозировки клея, 3) точность измерения степени проклейки изменяется в зависимости от величины показателя и применяемого метода испытания проклейки. С. И.

59904. **Влияние влажности на готовую бумагу. Мак** (Der Einfluß der Feuchtigkeit auf das Fertigpapier. Mack Heinz), Polygraph, 1955, **8**, № 1, 6-7 (нем.) См. также РЖХим, 1955, 33337

59905. **Переработка макулатуры на некоторых предприятиях зарубежных стран. Соколовский Д. С.,** Бум. пром-сть, 1955, № 10, 27—31

59906. **Бумага и типографская краска с точки зрения печатников. Свойства бумаги и печатание. Ранс, Мейнард** (Paper properties and the letterpress printing process: 1. Summary. Rance H. F., Maynard C. R. G.), World's Paper Trade Rev., 1955, **144**, № 25, 2106, 2113, 2114 (англ.)

Перечислены основные дефекты печатных бумаг, их причины и возможные способы устранения. С. И.

59907. **Воздухопроницаемость и печатные свойства. Куп** (Air permeability and printability. Coupe R. R.), World's Paper Trade Rev., 1955, **143**, № 16, 1314, 1316, 1321 (англ.)

Рассмотрена связь между воздухопроницаемостью бумаги (Б) и поведением ее в процессе печати. Особое внимание уделено абсорбционной способности (А) наружного слоя Б, с указанием метода ее определения. Отмечено, что величина А хорошо характеризует поведение Б в процессе нанесения блестящей печати. Оценка А полезна также для предварительного определения прочности печати, с обязательностью учета сорта испытуемой Б (мелованная, немелованная). Описан процесс переноса краски с печатной формы на поверхность Б с учетом влияния структуры бумажного листа. Четкая зависимость между воздухопроницаемостью и печатными свойствами Б сохраняется только для Б мелованных. Следовательно, несмотря на имеющуюся некоторую связь, определенной закономерной зависимости между воздухопроницаемостью и поведением Б в печати не установлено. М. Б.

59908. **Изучение массы при высоком размоле. Коломбо** (Untersuchung von Faserstoffen bei hoher Ausmahlung. Colombo H.), Österr. Papier-Ztg, 1956, **62**, № 1, 11, 13, 15, 17 (нем.)

При произ-ве тонких конденсаторных бумаг (Б) требуется высокая степень помола. Необходимо расщепить волокна на продольные волоконца и фибриллировать волокно. При неудовлетворительном размоле в Б получаются отверстия. Высокая степень помола требуется и в произ-ве папиросных, копировальных и жиронепроницаемых Б. При размоле массы для таких Б необходим контроль за процессами набухания, фибрилляции, длиной волокна и хим. контроль сырья. Проведение таких анализов сложно и методы непригодны для оперативного контроля за размолом. Проведено измерение скорости водоотдачи массы на сетке листоотливного аппарата и на сетке аппарата Шоппер-Риглера при различном разбавлении и разрежении и сделан вывод, что таким способом можно, в известной мере, охарактеризовать массу при высокой степени помола. Опытный размол целлюлозы в мельнице Иокро до 94° ШР при 200—250 и 100—120 об/мин. показал, что время обезвоживания было весьма различно и составляло 200 и соответственно 630 мин. и что первая масса имела более короткое волокно. С. И.

59909. **Окрашенная шпульная бумага и требования, предъявляемые к ней. Блазер** (Farbige Hülsenpapiere. Welchen Anforderungen haben sie zu genügen? Blaser Gebhard), Allgem. Papier-Rundschau, 1955, № 12, 536, 538—541 (нем.)

59910. **Оценка различных средств, применяемых для удержания титановых наполнителей в бумаге в присутствии хлорированного крахмала. Брилл** (An evaluation of various beater retention aids for titanium dioxide filler in the presence of chlorinated corn starch. Brill Harold C.), Tappi, 1955, **38**, № 9, 522—526 (англ.)

Показано, что добавка в бумажную массу многих промышленных образцов модифицированного крахмала (К) вредно отражается на удержании титановых пигментов (ТП). Особенно вреден хлорированный К, который дается для повышения прочности бумаги на разрыв; удержание ТП снижается с 40—50% до 6—10%. Добавление даже 0,1—0,25% хлорированного К действует отрицательно. Изучены факторы, влияющие на удержание ТП в присутствии модифицированного К. Добавки алюмината натрия и катионитового крахмала улучшают удержание пигментов в присутствии хлорированного крахмала. С. И.

59911. **Непрерывная варка крахмала для покрытий. Рингвуд, Киллингер** (Continuous cooking of starch for coating slurries. Ringwood R. L., Killinger H. E.), Paper Mill News, 1955, **78**, № 52, 51—52, 54, 56, 58 (англ.)

Описана установка непрерывного действия для изготовления крахмального клея и покровного материала с автоматич. регулированием основных процессов. Приведена схема. С. И.

59912. **Полный роспуск сухого машинного брака в малом бракомольном аппарате на бразильской бумажной фабрике. Вейсхун** (Stippenfreie Auflösung des trockenen Maschinenausschusses in Kleinstofflösern in einer brasilianischen Papierfabrik. Weißhuhn F. E.), Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 2, 39—42 (нем.)

На основании практики бразильской бумажной ф-ки показано, что полный роспуск бумажного брака (ББ) возможен не только на бегунах, роллах и рафинерах, но также в спец. малых бракомольных аппаратах. Последний имеет форму шарообразного котла, внутри которого вращается со скоростью 850 об/мин. вогнутый диск с закаленной зубчатой поверхностью, сообщающий бумажной массе, разб. до конц-ии 3,3—4,0%, интенсивную циркуляцию. Диск приводится в движение трехфазным мотором 8,3 *квт*. Загрузка ББ производится через верхний люк, выпуск готовой массы — через нижнюю задвижку. К котлу подведены вода и пар. При 500-*л* емкости аппарата 15—20 *кг* сухого проклеенного ББ распускается на волокно без каких-либо пучков за 7 мин. При этом расход мощности на 100 *кг* бумаги составляет ~4,6 *квт*. Описан также аппа-

рат емк. 1700 *л*, имеющий форму цилиндра со сферич. днищами, снабженный двумя рабочими дисками для роспуска ББ. С. И.

59913. **Охлаждение каландров на современных бумагоделательных машинах. Джанетт** (Calender cooling on the modern paper machine. Janett L. G.), Tappi, 1955, **38**, № 7, 433—436 (англ.)

Для устранения неравномерности толщины бумаги, усиливающейся в результате неравномерного разогрева каландровых валов, применяют их эффективное охлаждение, направляя струю холодного воздуха с возможно больш. й скоростью на разогретое место вала. Для охлаждения каландровых валов вместо применяемых раньше обычных вентиляторов с напором не выше 20—25 *см* вод. ст., теперь применяют напор от 52 до 140 *см* водн. ст. Для охлаждения воздуха в зимнее время смешивают наружный холодный воздух с теплым, летом охлаждают теплый воздух холодной водой или в спец. холодильных установках с автоматич. регулированием т-ры. Описаны применяемые установки. Важным вспомогательным оборудованием являются фильтры для очистки воздуха. В новых установках в зависимости от ширины машины затрачивается 10—75 *л. с.* С. И.

59914. **Изучение испытания степени проклейки бумаги по методу Кобба. Котралл, Фитнесс** (Study of the cobb sizing test. Cottrall L. G., Fitness C. O.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 10, 128—144 (англ.)

Метод Кобба для определения степени проклейки бумаги (Б) основан на измерении кол-ва воды, поглощенной образцом Б при погружении в воду на 1 мин. В результате спец. исследования этого метода установлено, что кол-во поглощенной воды в зависимости от времени соприкосновения бумаги с водой и вида бумаги меняется. Метод Кобба достаточно хорошо характеризует степень проклейки бумаги, если кол-во поглощенной влаги не превышает 70%. Рекомендуется снизить время испытания до 30 сек. Приведены данные, характеризующие влияние различных факторов на поглощение влаги бумагой в процессе испытания. С. И.

59915. **Производственный метод контроля для определения прочности бумаг во влажном состоянии. Дергин, Бейкер** (A mill control method for wet-strength papers. Durgin A. G., Baker W. G.), Tappi, 1954, **37**, № 6, 217А—218А (англ.)

Для определения прочности бумаги во влажном состоянии (непосредственно возле бумагоделательной машины), определяют сопротивление влажной бумаги продавливанию с сокращением времени замачивания образцов бумаги и повышением т-ры увлажняющей ванны (спец. конструкции). Результаты определения по стандартному методу (СМ) и предлагаемому производственному методу (ПМ) неодинаковы. Для вычисления влагопрочности по производственному методу вводят поправочный коэфф. К = СМ/ПМ, предварительно устанавливаемый из большого числа определений. Из пробы бумажного полотна, взятой с наката бумагоделательной машины, по его ширине вырезают 4 образца размером 30,5 × 45,7 *см*, с последующим определением веса 1 *м*² бумаги по каждому образцу. На образце отмечается дата, порядковый номер определения и вес 1 *м*². Три образца направляют в лабораторию для определения влагопрочности бумаги по СМ (для получения данных для величины К). Один образец зажимают в спец. рамке и погружают на 30 мин. в увлажнительную ванну (при 45±2°). Образец вынимают из ванны, и без осушения, испытывают на аппарате Мюллена не менее, чем в 10 местах (5 — с сеточной и 5—с суконной стороны бумаги). Среднее из десяти определений характеризует влагопрочность изготовляемой бумаги. Сопротивление мокрой бумаги продавливанию в процентах вычисляется по ф-ле: ПМ·100/вес 1 *м*² сухой бумаги·К. М. Б.

59916. **Ускоренное старение контрольных образцов бумаг в сравнении с нормальным старением. Вильсон, Харви, Мандел, Уоркман** (Accelerated aging of record papers compared with normal aging. Wilson William K., Harvey Jack L., Mandel John, Thelma Worksman), Tappi, 1955, **38**, № 9, 543—548 (англ.)

Испытана серия промышленных образцов писчих бумаг (Б) разной композиции до и после искусств. старения, при нагреве до 100° в течение 72 час., и после их хранения в течение 4, 8, 22 и 26 лет. Определены: содержание α, β, и γ-целлюлозы, медное число, кислотность, pH водн. вытяжки в холодной и горячей воде, сопротивление излому и разрывная длина. Исследования показали, что хим. состав тряпичных Б изменился мало, тогда как сопротивление излому Б резко снизилось, показатель же разрывной длины изменился мало. Предположено, что падение излома объясняется усталостью и релаксацией вторичных валентностей в результате многократных изменений т-ры и влажности воздуха при хранении Б. Б, хранившаяся в течение 15 лет в условиях кондиционирования воздуха и т-ры, незначительно изменила сопротивление излому. Наблюдается хорошее соответствие между показателями Б, подвергнутых искусств. старению и образцами нормального длительного хранения. С. И.

59917. **Число мутности — мера удержания добавок в массе. Хикман** (Turbidity number — a measure of pulp additive retention. Hickman J. S.), Tappi, 1955, **38**, № 6, 170А—172А (англ.)

Для измерения мутности р-ров применен электрофотометр Фишера. Оптич. метод исследования отходящих вод является хорошим лабор. методом для определения удержания и эффективности добавок к массе: наполнителей, проклеивающих в-в и др. С. И.

59918. **Новые методы определения печатных свойств бумаги. Холл, Роджерс** (New methods for observing properties of paper which influence printability. Hull H. H., Rogers M. C.), Tappi, 1955, **38**, № 8, 468—472 (англ.)

Описана конструкция нового аппарата для определения способности бумаги воспринимать печатную краску. Принцип работы аппарата заключается в удалении с поверхности бумаги предварительно нанесенного на нее слоя печатной краски. Удаление последнего осуществляется спец. устройством ножевого типа с возможностью нагрузки его от 0,5 до 5 *кг*. Изменением степени эластичности ножевого устройства и твердости подкладки под испытуемым образцом могут контролироваться грубые или более тонкие поры и неровности поверхности бумаги. М. Б.

59919. **Прибор Чапмана для определения печатной гладкости бумаги. I. Принципы конструкции и ее усовершенствование. Чапман II. Исследование переменных величин прибора и результаты его применения. Серс, Аккер, Эйприсон, Бекман, Дензер** (The Chapman printing smoothness tester. I. Basic development and recent modifications. Chapman S. M. II. Instrument variables and some results of application. Sears G. R., Akker J. A. van den, Aprison M. H., Beckman N. J., Denzer C. W.), Tappi, 1955, **38**, № 2, 90—105 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 41843 и 41844

59920. **Ценность прибора для измерения изменений толщины листа с помощью β-лучей для определения распределения покровного слоя. Смикл** (The value of the beta gage profiler to determine coating distribution. Smickle Walter R.), Tappi, 1955, **38**, № 9, А 173—А 175 (англ.)

Равномерность покровного слоя окрашенных с поверхности бумаг (Б) определяют по разности в весе Б с покровным слоем и без него. Определение длительно. Применение бетаметра для измерения изменения толщины листа позволяет значительно ускорить определение и дает эффективное средство для быстрого устранения недостатков при нанесении покровного слоя на Б. Приведены кривые изменения толщины Б с покровным слоем и без него. С. И.

59921. **Контроль веса квадратного метра, толщины и объемного веса бумаги при изготовлении специальных бумаг. Х е н е л ь** (Kontrolle des Flächengewichts, der Dicke und der Rohwichte bei der Fertigung von Specialpapieren. H ä n e l J o h a n n e s), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 1, 6—12 (нем.)

Для улучшения контроля при выработке кабельной и конденсаторной бумаг к обычным методам контроля (вес 1 *м*², толщина, объемный вес) предлагается дополнительное определение средних фактич. показателей веса, толщины и объемного веса бумаги расчетным путем на основании веса рулона, его диаметра и ширины при помощи следующих ф-л: 1) вес *м*² (*г*/*м*²) = = вес бумаги в рулоне (*кг*). 1000/метраж бумаги, ширина рулона (*м*). 2) толщина бумаги (*мм*) = $D^2d^2/mf \cdot 10$, где: D и d — наружный и внутренний диаметр рулона в *см*, m — метраж бумаги в рулоне в *м*, f — фактор, зависящий от сорта бумаги и типа станка 3) объемный вес (*дм*/*см*³) = вес 1 *м*² (*г*/*м*²)/толщина *мм* 1000. С. И.

59922. **Изучение изменений в весе и толщины бумаги. Р е н н е р** (A study of variation of basis weight and caliper. R e n n e r M a y n a r d S.), Tappi, 1955, **38**, № 7, 430—432 (англ.)

Изложен новый графич. метод для изучения отклонений в весе 1 *м*² и толщины бумаги, разработанный Седером и Коуеном. С. И.

59923. **Быстрый метод определения двуокиси титана в бумаге. Б р и л л** (A rapid method of estimating the titanium dioxide pigment in paper. B r i l l H a r o l d C.), Tappi, 1955, **38**, № 10, 596—600 (англ.)

Метод основан на способности титановых пигментов (а также наполнителей с высоким коэфф. преломления) давать непрозрачную бумагу (Б) после обработки маслом или парафином. Прочие наполнители с малым коэфф. преломления в этих условиях, после вытеснения воздуха маслом, дают прозрачную Б. При постоянной т-ре Б погружают в расплавленный парафин или масло, затем пропускают через вальцы для отжима избытка масла, после чего определяют прозрачность и, по специально разработанному графику, содержание пигмента в Б. При разработке графиков для определения содержания пигмента в Б по степени ее прозрачности учитывают влияние таких факторов, как вес Б, содержание в ней древесной массы и каолина. Точность метода 4,5% при максим. отклонении ~10%. С. И.

59924. **Формование лабораторного листа из беленой целлюлозы для определения белизны.**— (Formation of laboratory brightness sheets from fully bleached pulps.—), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 1, 12—13 (англ.)

Для получения образца беленой целлюлозы для определения белизны сухая целлюлоза в кол-ве 1,5 *г* разрывается на кусочки, распускается на дизинтеграторе на волокна в присутствии 0,5 *л* воды и после размешивания с водой выливается в листоотливной аппарат, на сетку которого кладется лист фильтровальной бумаги. Отлитый образец прессуется между двумя слоями сухой промокательной бумаги и двумя пластичными дисками при давлении 3 *кг*/*см*² в течение 1 мин., сушится на цилиндре до содержания 20—10% влаги и кондиционируется в течение суток при относительной влажности 50—65%, после чего снова прессуется для получения гладкого образца. Испытание на белизну производится с верхней стороны листа. Каждый лист испытывается в нескольких местах. Отклонения при испытании не должны превышать ±0,5 ед. С. И.

59925. **Метод определения пористости папиросных бумаг. Х о м а н** (Methode zur Bestimmung der Porosität von Zigarettenpapieren. H o m a n n W. F.), Chem. Technik, 1953, 5, № 12, 716—717 (нем.)

Определение основано на измерении кол-ва воздуха, проходящего в течение 60 сек. через площадь 1 *см*² испытуемого образца, при разрежении 400 *мм* рт. ст. Приведена схема прибора. М. Б.

59926. **Стандартные и рекомендуемые методы анализов в целлюлозно-бумажной промышленности.** (Tappi standarts and suggested methods. Tentative and official testing methods, recomended practices, specifications of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, New York, 1954) (англ.)

Сборник Американской ассоциации целлюлозной и бумажной пром-сти (TAPPI) содержит общую номенклатуру и шифры методов и стандартов, а также описания следующих методов (указаны шифр и название): M 400p-54. Измерение, отбор проб и анализ оборотных вод; O400p-54. Стандартные термины сульфатцеллюлозного произ-ва; T 1m-54. Водорастворимые в-ва древесины; T 4m-54. В-ва древесины, растворимые в 1%-ном р-ре NaOH; T 5m-54. В-ва древесины, растворимые в эфире; T 6m-54. В-ва древесины, растворимые в спиртобензольной смеси; T 9m-54. Холоцеллюлозы в древесине; T 13m-54. Лигнин в древесине; T 15m-54. Зольность древесины; T 16m-54. Ситовой анализ щепы; T 201m-54. Содержание целлюлозы в технических целлюлозах; T 204 m-54. Смолистые в древесной массе и целлюлозе; T 207 m-54. Водорастворимые в-ва целлюлозы; T 211m-54. Зольность целлюлозы; T 212m-54. Растворимость целлюлоз в 1%-ном р-ре NaOH; T 219m-54. Белимость целлюлоз (расход отбеливающего в-ва); T 222m-54. Лигнин (сернокислотный) в древесной массе и целлюлозе; T 413m-54. Зольность бумаги; T 470m-54. Прочность бумаги (сопротивление разрыву). (Метод Финча); T 486sm-54. Устойчивость к крови упаковочных бумаг; T 487m-54. Устойчивость к грибкам бумаги и картона; T 635m-54. Анализ таллового масла «сульфатного мыла»; T 636m-54. Содержание масла в парафинах; T 641sm-54. Общее кол-во воды в отработанных щелоках; T 642sm-54. Прочности парафинов на уплотнение; T 643sm-54. Активность энзим по декстрину (декстринное число); T 644m-54. Прочность парафинов на разрыв; T 645m-54. Анализ каолина; T 646m-54 белизна глин; T 647sm-54. Грубые частицы в покрытиях из каолина; T 648 sm-54. Вязкость водной суспензии каолина. Л. М.

59927 Д. **Исследование сорбционных свойств активированного древесного угля, получаемого из угля-сырца Верхне-Синячихинского углехимкомбината.** **Б р о н з о в О. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский лесотехн. ин-т, Свердловск, 1956

59928 Д. **Модельные опыты по ксантогенированию целлюлозы. Х о р с т и г** (Modelversuche zur Xanthogenierung der Cellulose. H o r s t i g W o l f g a n g v o n, Diss. T. H., F. f. Chemie, Darmstadt, 1954, 130 Bl., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1534 (нем.)

59929 П. **Способ и приспособление для сушки дерева. Б р е й т е н м о з е р** (Verfahren und Einrichtung zum Trocknen von Holz. B r e i t e n m o s e r C a r l). Швейц. пат. 289448, 1.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40. 9184 (нем.)]

Для предотвращения образования трещин в дереве при высушивании штабели дерева помещают в замкнутом пространстве, в котором циркулирует нагретый до 80—100° воздух, служащий осушителем, причем свежий воздух не подают и отработанный воздух не удаляют, а охлаждают до 60—80° для конденсации влаги, выделившейся из дерева. Циркулирующий воздух нагнетают вентиляторами через нагревательную батарею и отсасывают через охлаждающую; т-ру батарей регулируют притоком холодной и горячей воды. Циркуляцию воздуха продолжают до желаемой степени высушивания дерева. Приложена схема приспособления. Ю. В.

59930 П. Производство древесной массы из древесины твердых пород. Либби, О'Нил (Production of groundwood pulp from hardwood. Libby Clarence E., O'Neil Frederic W.) [The New York State College of Forestry]. Пат. США 2713540, 19.07.55

Загружают баланс длиной не менее ~61 *см* (и не более двойной указанной длины) в котел (К), удаляют из К воздух; заполняют его варочной жидкостью (без нарушения вакуума), обеспечивающей смягчение в-в, связывающих волокна древесины, но без их существенного удаления; нагревают содержимое К до т-ры выше т-ры кипения щелока, при давл. 1 *атм*; создают в К гидравлич. давление (чтобы общее давление в К значительно превышало давление пара, соответствующее т-ре К), и поддерживают указанную т-ру К; снижают давление в К и разгружают его, направляя обработанный баланс на дефибрирование. М. Б.

59931 П. Применение сульфоксилатов для выделения целлюлозы. Янсон (Sulphoxylates used to separate cellulose. Janson Alfons) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Канад. пат. 515181, 2.08.55

Целлюлозу получают разложением растительного материала, содержащего лигнин, в присутствии сульфоксилатов органич. карбонильных соединений (I), напр. Na-соли оксиметансульфиновой к-ты или дитионита Na и формальдегида. Указано также применение I в смеси с сульфитами щел. металлов. Ю. В.

59932 П. Метод беления двуокисью хлора. Берлинг, Рич (Method of bleaching with chlorine dioxide. Burling Elmer R., Rich John P.). Пат. США 2706673, 19.04.55

Водный р-р ClO_2 смешивают с 17%-ной суспензией древесной массы; суспензию разбавляют до 12% под давлением не менее 0,7 *ати*, которое постепенно снижают до атмосферного с такой скоростью, чтобы за время снижения давления было израсходовано ~80% ClO_2. Затем давление вновь постепенно поднимают до исходного, причем период подъема давления должен быть в 16—24 раза больше периода снижения давления. pH среды поддерживают в пределах 1,5—3,5. А. П.

59933 П. Получение эфиров целлюлозы и органических кислот (Preparation of organic acid esters of cellulose) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 714163, 25.08.54

Волокнистый целлюлозный материал, содержащий менее 15% воды, перед этерификацией кондиционируют и активируют, для чего увлажняют до содержания воды выше 15%, напр. до 90—100%, после чего удаляют не менее 80% воды, но так, чтобы влажность не падала ниже 4,5%. Снижение влаги производят предпочтительно испарением, напр. продуванием воздуха через целлюлозу. Кондиционированный материал обрабатывают алифатич. карбоновой к-той, напр. муравьиной, уксусной или пропионовой, в присутствии небольших кол-в катализатора, напр. H_2SO_4 или H_3PO_4, причем эта предварительная обработка может быть выполнена в одну или несколько стадий, и этерифицируют ангидридом органич. к-ты, предпочтительно в присутствии катализатора и органич. к-ты, являющейся р-рителем для получаемого эфира целлюлозы. Ю. В.

59934 П. Нитрование целлюлозы азотной кислотой в парах. Шульце, Мескат (Nitrierung von Cellulose mit dampfförmiger Salpetersäure. Schultze Werner, Meskat Walter) [Schultze Werner Пат. ФРГ 916396, 1.07.54 [Das Papier, 1954, 8, № 23/24, L 127 (нем.)]

Нитрование целлюлозы производится парами HNO_3 при атмосферном или несколько повышенном или пониженном давлении и т-ре, равной т-ре конденсации водяного пара, образующегося при нитровании, или лежащей не более, чем на 25° выше этой т-ры. В процессе нитрования т-ра снижается. Нитрование ведется в среде инертного газа, в противотоке и с отделением HNO_3 во время рециркуляции реакционной смеси. А. П.

59935 П. Способ приготовления порошкообразных, растворимых в холодной воде простых эфиров целлюлозы. Андерсон, Мёллер (Method of preparing cold-water-soluble powdered cellulose ethers. Anderson Arthur W., Moeller Bernhard V.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2720464, 11.10.55

Для придания лучшей способности растворяться в холодной воде простому эфиру целлюлозы (I), который обычно желатинируется в горячей воде, волокнистый I, не растворяя его, смачивают при т-ре выше т-ры образования его геля 0,01—1 вес.%-ным водн. р-ром лаурилсульфата Na и высушивают смоченный I, содержащий 0,01—1% от веса I поверхностноактивного агента, при т-ре выше т-ры образования геля I. Ю. В.

59936 П. Получение порошкообразных растворимых в воде простых эфиров карбоксиалкилцеллюлозы. Миллер (Manufacture of free-flowing watersoluble carboxyalkyl cellulose ethers. Miller Herbert C., Jr) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2715124, 9.08.55

Рыхлую волокнистую массу растворимого в воде производного карбоксиалкилцеллюлозы (I) увлажняют водн. сп. (содержащим воду и сп. в таких пропорциях, что после высушивания масса остается рыхлой), одновременно опрыскивая струей распыленной жидкости до тех пор, пока кол-во введенной воды вместе с введенным водн. сп. не образует активный р-ритель I, содержащий не менее 67,5 вес.% воды, причем общее кол-во жидкости в массе не должно превышать 4 вес. ч. в расчете на сухой вес; массу размешивают до тех пор, пока волокнистая структура будет разрушена и I превратится в массу из отдельных частиц геля (не допуская превращения в густой клей), затем высушивают образующийся продукт и получают рассыпчатый, гранулированный порошок I. Ю. В.

59937 П. Облагороженная вискозная целлюлоза, содержащая водорастворимое соединение марганца. Митчелл (Refined cellulose for viscose production containing water-soluble manganese compound. Mitchell Reid L.) [Rayonier Inc.]. Канад. пат. 508849, 4.01.55

Для получения хорошо фильтрующихся вискозных р-ров из облагороженной целлюлозы, требующей непродолжительного времени предсозревания, добавляют водорастворимое соединение марганца в кол-ве от 1 до 100 *мг* на 1 *кг* абс. сухой целлюлозы или от 4 до 20 *мг* на 1 *кг* абс. сухой облагороженной древесной целлюлозы. Указанные целлюлозы содержат одинаковое общее кол-во марганца. А. Я.

59938 П. Способ облагораживания регенерированной целлюлозы. Зиферт (Verfahren zur Veredlung von umgefällter Cellulose. Siefert Fritz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 902003, 18.01.54 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 7, 679 (нем.)]

Применяют обладающие окисляющим действием неорганич. к-ты или их NH_4-соли в качестве отверждающих средств при обработке регенерированной целлюлозы продуктами конденсации мочевины или тиомочевины и формальдегида; отверждение в присутствии окислителей производят при повышенной т-ре. Ю. В.

59939 П. Очистка целлюлозы едким натром. Б е й т (Purification of cellulose with sodium Hydroxide. B a t e S t a n l e y C.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 513600, 07.06.55

Для очистки целлюлозы (I) из древесины и I из соломы злаков, содержащей более 85% α-целлюлозы и менее 3,5% пентозанов, с целью получения I, пригодной для этерификации, обрабатывают I 8—12 кратным от веса сухой I кол-вом 15—22%-ного (в отдельных случаях 17—19% ного) водн. р-ра едкой щелочи, при 40—60° (в отдельных случаях при 50—55°) в течение не менее 45 мин., удаляют большую часть р-ра щелочи при сохранении его конц-ии и промывают I водой (в отдельных случаях при т-ре выше 80°) до полного удаления щелочи. Ю. В.

59940 П. Регенерация лигносульфонатов из отработанных сульфитных щелоков. В а н - Б л а р и к о м, Г р е й (Lignosulfonate recovery from waste sulfite liquor. Processing chemicals. V a n B l a r i c o m L l o y d E u g e n e, G r a y K e n n e t h R u s s e l l) [Rayonier Incorporated.]. Пат. США 2710254, 2710255, 7.06.55

Для выделения лигносульфонатов из сульфитных щелоков последний обрабатывают паром (для удаления SO_2), а затем пропускают через анионообменную смолу (пористую) основного характера. Единственными основными радикалами в смоле являются азотсодержащие группы, в основном третичные аминогруппы, а четвертичные аммониевые группы, если и присутствуют, то в меньших кол-вах. Часть содержащегося в щелоке лигносульфоната адсорбируется смолой; при обработке ее р-ром щелочи получают р-р лигносульфоната, свободный от других органич. компонентов щелока. По пат. 2710255 лигносульфонаты выделяют из сульфитных щелоков, полученных при сульфитной варке с аммониевым основанием. В. В.

59941 П. Поверхностное покрытие для бумаги и метод его изготовления. К е р р (Coated paper and method of preparing the same. K e r r R a l p h W.) [Corn Products Refining Co.]. Канад. пат. 508775, 04.01.55

В состав поверхностного покрытия входят вода, тонкоизмельченный каолин и клейстер из окисленного крахмала (К) хлебных злаков с вязкостью 45—55 сек. (по Scott'у) или 35—50 сек. (по Stormer'у). Клейстер получают обработкой сырого К, напр. маисового перекисью водорода, или перекисью щел. металла, при т-ре ниже т-ры желатинизации К, в присутствии катализатора, напр. Cu, соединений меди, Mn или его соединений. Катализатор берется в кол-ве, достаточном для ускорения процесса окисления К, но ⩽0,1%, чтобы не вызывать быстрого распада перекиси. Соотношение крахмала к каолину в составе 15 : 100. М. Б.

59942 П. Способ обезвоживания и сушки движущегося бумажного полотна. В е л ь м а р (Verfahren zum Entwässern und Trocknen laufender Bahnen. W e l l m a r S v e n) [Aktiebolaget Svenska Fläktfabriken]. Пат. ФРГ 924005, 26.02.55 [Das Papier, 1955, 9, № 9—10, L48 (нем.)]

Бумажное полотно, полученное на сеточной части, поступает в прессовую часть и здесь между прессами подогревается теплым, влажным воздухом, отходящим от сушильной камеры, в которую затем он поступает для сушки. Отходящий от сушильной камеры воздух перед поступлением в прессовую часть подогревается в спец. подогревателе, а после прессовой части направляется в теплообменник, где передает часть своего тепла свежему воздуху, используемому для вентиляции помещения. Далее он поступает еще в один теплообменник, где отдает остальное тепло для подогревания воды, используемой в качестве спрысковой в сеточной части машины, и после этого выбрасывается наружу. С. И.

59943 П. Пластифицирующий и удерживающий влагу состав для бумаги и бумага, его содержащая. Л а н г, Б э р д (Plasticizer and moisture retentive composition for paper and paper containing it. L a n g L o u i s B a i r d R o n a l d J.) [The National Sugar Refining Co.]. Пат. США 2666713, 19.01.54

Патентуется состав из сахара и мочевины в отношениях между 1 : 9 и 9 : 1 и растворимого в воде циклич. ацеталя сахара, содержащего менее 4 атомов C в алкилиденовой группе и входящего в состав в кол-ве от 1 до 50 вес.% Ю. В.

59944 П. Способ получения изделий из волокнистых материалов. В и с с (Verfahren zur Herstellung von Faserstofformkörpern. W y s s O s w a l d) [Norddeutsche Homogenholz-Cesellschaft m. b. H., Triangel bei Gifhorn (Hann)]. Пат. ФРГ 888506, 31.08.53 [Das Papier, 1954, 8, № 3/4, L19 (нем.)]

При изготовлении плит, деталей, бумажного полотна предотвращают образование узлов в суспензии волокнистого материала с помощью механич. колебаний, предпочтительно в пределах 0,1—1,0 *кгц*. Гомогенизацию суспензии можно многократно повторять и осуществлять в мерниках, трубопроводах и т. п. в соответствующей стадии обезвоживания на машине до, во время или после добавления пропитывающих, связывающих и тому подобных в-в. Ю. В.

59945 П. Непромокаемый, изолирующий, гибкий, негниющий и устойчивый к атмосферным воздействиям материал для покрытий и облицовок. П и с т р (Matèriau de couverture et de revêtement imperméable, isolant, flexible, imputrescible et d'une grande resistance aux agents atmospheriques. P i s t r e J. M.). Франц. пат. 1030080, 9.01.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7755 (нем.)]

Пачки из волокнистого материала, напр. бумаги, асбеста, стеклянного волокна, полотен из металлич. волокна покрывают горячей смесью нефтяного битума, каменноугольной смолы, древесной смолы, фракций тяжелого масла каменноугольной смолы и смоляного масла; наносят тонкую металлич. фольгу (пленку), напр. алюминий пульверизацией, и отделывают; на другую сторону наносят бумажный лист. Массу наносят на волокнистые плиты в качестве тепло- и влагоизоляционного материала. Можно также из этого материала формовать (прессованием) сточные желоба. Ю. В.

59946 П. Придание огнестойкости всем видам бумажных изделий (Moyens pour l'ignifugation du papier, d'objets en papier de tous genres.) (Papeteries de villerest, les Fils de Louis, Rabourdin et Cie.). Франц. пат. 1082512, 30.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 585 (франц.)]

Бумагу пропитывают до содержания 22—25% сухого в-ва на вес бумаги водн. р-ром (конц-ии не менее 50%) щел., щел.-зем. и (или) Mg-солей фосфорных и(или) борной к-т и хлористого аммония и р-ром альгинатов, обработанных формалином, причем оба р-ра можно применять в отдельности и в смеси, pH их предпочтительно устанавливать между 6,5 и 7. Ю. В.

См. также: 57083—57085, 57684, 57697, 58211, 58230, 58235, 58243, 58260, 58311, 58312, 58314, 58701, 59406, 59678, 59809, 59858, 59953, 59955, 59968, 60053, 60072, 60078, 60079, 60096, 60148, 60367, 60368, 60563; 17417Бх

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

59947. **Достижения в Советском Союзе в области искусственных и синтетических волокон.** Кирмайер (Realizări sovietice în domeniul fibrelor artificiale şi sintetice. Kirmaier G.), Ind. textilà, 1955, 6, № 10, 337—341 (рум.; рез. русс.)

59948. **Экономическое значение и состояние техники производства и переработки химических волокон.** Ратерт (Wirtschaftliche Bedeutung und Stand der Technik der Chemiefaserherstellung und-verarbeitung. Rathert Hermann), Melliand Textilber, 1954, 35, № 11, 1275—1281; Z. Vereines dtsch. Ingr., 1955, 97, № 1, 21—28 (нем.)

Излагаются важнейшие достижения за последние годы в технологии произ-ва искусств. (медноаммиачное, вискозное, ацетатное) и синтетич. волокон. В произ-ве медноаммиачного волокна наиболее существенно повышение скоростей формования в воронке до 80 *м/м*, введение непрерывного процесса формования (волокно Дюрета), полная регенерация Cu и NH_3. В произ-ве вискозного волокна — улучшение качества исходной целлюлозы, применение высоковязких вискоз, получение вискозного р-ра в одном аппарате, увеличение паковок при формовании волокна, непрерывный способ формования и отделки волокна (метод А. К. У.), получение сверхпрочного волокна, улучшение качества штапельного волокна. В произ-ве ацетатного волокна — повышение скоростей прядения до 300—700 *м/м*. В произ-ве синтетич. волокон — введение процесса фиксации полиамидных волокон и получаемых из них изделий, расширение области применения этих волокон, развитие произ-ва волокон терелен и орлон. З. Р.

59949. **Результаты научных исследований в текстильной промышленности в 1954 г.** Голдберг (Textile research achievements in 1954. Goldberg J. B.), Text. Manufacturer, 1955, 81, № 962, 85—87; Fibre and Fabric, 1955, 108, № 3474, 6, 8—14; Canad. Text. J., 1955, 72, № 6, 51—54 (англ.)

Указывается на организацию в США промышленного произ-ва триацетатного волокна «Арнел», имеющего ряд преимуществ по сравнению с обычными ацетатными волокнами, металлич. волокон на подложке из полиэфирной пленки «Майлар», произ-ва волокна «Тефлон»; начат промышленный выпуск полиамидного волокна из поликапролактама (найлон 6). Отмечается ряд новых типов волокон, выпускаемых в Германии, Англии в 1954 г. Приводятся также новые методы отделки этих волокон. П. Ч.

59950. **Некоторые проблемы производства высокопрочных искусственных волокон.** Мукояма (強力人絹製造についての技術的諸問題. 山向定孝), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 12, 772—781 (япон.)

59951. **Общий обзор развития новых синтетических волокон, их преимуществ и недостатков. I. II.** Ульрих (Der derzeitige Stand der Weiterentwicklung der synthetischen Faserstoffe. I. II. Vor-und Nachteile für ihre textile und technische Verwendung. Gesamtübersicht. Ulrich Herbert M.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 2, 184—187; № 3, 290—294 (нем.; рез. англ., франц.)

59952. **Химическая структура и свойства текстильных волокон.** Суки (Chemical structure and the useful properties of textiles. Sookne Arnold M.), Text. Res. J., 1955, 25, № 7, 609—617 (англ.)

Химическое строение, степень кристалличности, эластичность полиамидных, поливиниловых и полиэфирных волокон. Связь между содержанием полярных групп, степенью полимеризации полимеров и возможностью их использования для произ-ва клея, пластмасс или волокон. Библ. 8 назв. А. П.

59953. **Показатель выхода целлюлозы, свободный от недостатков показателя альфа-целлюлозы.** Чарльз (A cellulose yield test overcoming the inadequacies of the alpha test. Charles Frank R.), Tappi, 1954, 37, № 4, 148—156 (англ.)

Для определения качества целлюлозы, применяемой для получения вискозного волокна, предложен новый показатель выхода целлюлозы в вискозном производстве (ВП) взамен показателя α-целлюлозы (I). Разработанный метод по существу является модификацией известного метода определения I по Паррвику (C. Paper Fabr., 1928, 26 : 81, 120, 133, 151, 179). Целлюлозу обрабатывают 21,5%-ным р-ром NaOH. Часть, растворившуюся в щелочи, удаляют фильтрованием. Кол-во оставшейся и растворенной целлюлозы определяют отдельно путем окисления р-ром $K_2Cr_2O_7$. Отношение кол-ва $K_2Cr_2O_7$, затраченного на окисление оставшейся целлюлозы, к общему кол-ву $K_2Cr_2O_7$, затраченному на окисление в обеих порциях, выражают в процентах и именуют ВП целлюлозы. В статье приведены сравнительные данные по определению ВП целлюлозы и I, полученные на серии из 66 промышленных и 50 лабор. образцов хлопковой и древесной целлюлозы. Как видно из таблиц и графиков, данные по определению ВП целлюлозы хорошо соответствуют данным по выходу регенерированной целлюлозы, в то время как данные по определению I отклоняются от этой величины на 5—6% и изменяются в зависимости от вязкости и других факторов. Метод применяется для контроля на з-дах по получению вискозного волокна. А. С.

59954. **Дальнейшее сообщение о химической денатурации и формировании волокна из белка земляного ореха.** Нейсмит (A further note on the chemical denaturation of groundnut protein and fibre formation. Naismith W. E. F.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 10, 549—551 (англ.)

При помощи ультрацентрифуги изучалась денатурация белка земляного ореха. Для растворения белка были применены органич. основания: пиперидин, диэтиламин, изопропиламин, метиламин, этилендиамин, триметиламин, морфолин, а также гидроокись аммония (уд. в. 0,88). После созревания в течение 4 час. при 21°5 *г* каждого р-ра разбавляли 100 *мл* буферного р-ра (фосфат—NaCl) (степень ионизации J = 0,5; pH 7,8) и подвергали диализу в большой объем этого же буфера в течение нескольких часов. Р-ры с конц-ией 0,5—0,8 *г*/100 *мл* были исследованы с помощью центрифуги с 50700 об/мин и получены диаграммы седиментации. Установлено, что р-ры белка земляного ореха дают хорошие волокна, если при растворении белка уменьшается его мол. вес. Диаграммы седиментации р-ров, которые не давали волокон или давали плохие волокна, имеют характер диаграмм необработанного белка. Начало см. РЖХим, 1955, 27861. И. Э.

59955. **Значение степени полимеризации и полидисперсности в вискозной промышленности.** Янатка (Význam polymeračniho stupně a polydispersity v prumyslu viskosovych vláken. Janatka Jaroslav), Chem. prūmysl., 1956, 6, № 1, 23—27 (чеш.; рез. русс., англ.)

Для улучшения технич. контроля в вискозном произ-ве предложено определять однородность отжима щел. целлюлозы, степень измельчения щел. целлюлозы (наличие частиц размерами ⩾ 3 *мм* ухудшает р-римость), изменение степени полимеризации (СП) в процессе предсозревания, определяемое в Cu — NH_3 реактиве. Опыты показывают, что при практически одинаковом протекании технологич. процесса предсозревание щел. целлюлозы может итти с разной скоростью,

напр. снижение СП до 400 у одного образца целлюлозы может быть достигнуто за 9 час., у другого — за 15 час. Л. П.

59956. **Искусственное волокно, окрашенное в массе.** **Баттеруэрт, Клули** (Spun-coloured fibres and yarns. Butterworth E., Cluley A. S.), Wool. Rec. and Text. World, 1954, 85, № 2352, 1351; J. Text. Inst., 1954, 45, № 8, P427—P461 (англ.)

Обсуждаются преимущества и недостатки крашения искусств. волокон в массе. А. П.

59957. **Получение ацетатного волокна путем ацетилирования вискозного волокна парами уксусного ангидрида. VIII. Удаление и регенерация уксусного ангидрида и уксусной кислоты из ацетилированного волокна. IX. О возможности предварительной обработки иной жидкостью, чем вода. Сакурада, Нагаи. X. Предварительные исследования по применению солей в качестве катализаторов ацетилирования. XI. Ацетилирование в присутствии солей как катализаторов. Сакурада, Сакагути. XII. Ацетилирование с катализаторами: сульфатом цинка, хлоридом цинка и ацетатом натрия. Сакурада, Сакагути, Нагаи. XIII. Ацетилирование с кислыми катализаторами иными, чем серная кислота. Сакурада, Сакагути. XIV. Некоторые свойства ацетилированных волокон. Сакурада, Сакагути, Судзуэ, Нагаи** (ビスコース法人造纖維の氣相法醋化による醋酸人造纖維の製造. 第8報. 醋化後の無水醋酸及び永醋酸の回收, 除去について. 第9報. 水以外の前處理液を使用する可能性について. 櫻田一郎, 永井一弘. 第10報. 鹽類觸媒による醋酸化に關する豫備實驗. 第11報. 鹽類觸媒による醋酸化反應. 櫻田一郎, 坂口康義. 第12報. 硫酸亞鉛. 鹽化亞鉛及び酢酸ソーダ觸媒による酢酸化反應. 櫻田一郎, 坂口康義, 永井一弘. 第13報. 硫酸以外の酸觸媒による酢酸化反應. 櫻田一郎, 坂口康義. 第14報. 氣相法酢化による酢酸人造纖維の性質. 櫻田一郎, 坂口康義, 鈴江清之, 永井一弘), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1953, 9, № 10, 496—497; 498—500; № 11, 567—569; 570—572; 1954, 10, № 11, 545—548; 548—549; 550—553 (япон.; рез. англ.)

Часть VIII. После ацетилирования вискозного шелка парами $(CH_3CO)_2O$ через реакционную трубку пропускают сухой воздух. Таким образом в течение двух часов можно удалить из волокна и регенерировать ~70% $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH.

Часть IX. Первая ступень ацетилирования состоит в погружении вискозного шелка в разб. водн. р-р H_2SO_4 и отжиме избытка жидкости. В процессе ацетилирования вода, содержащаяся в волокне, должна быть вытеснена CH_3COOH, C_6H_6, C_2H_3Cl или другой инертной жидкостью, так как $(CH_3CO)_2O$ расходуется на р-цию с водой. Чтобы избежать этой повторной обработки, проводилась предварительная обработка иной жидкостью, чем вода. Было найдено, что CH_3COOH или $CH_3COOC_2H_5$ могут быть использованы, при этом скорость р-ции такая же, как в случае обработки водой, но волокна так повреждаются, что этот процесс, повидимому, не может иметь практического значения.

Часть X. В результате исследования каталитич. действия на процесс ацетилирования 54 различных солей (сульфаты, хлориды, нитраты, ацетаты, квасцы) было найдено, что вместо H_2SO_4 могут быть использованы $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$ и $Cu(CH_3COO)_2$. $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $SnCl_4$ и различные квасцы ускоряют процесс ацетилирования, но при повышенной т-ре они вызывают большие или меньшие повреждения волокна.

Часть XI. Смеси солей оказывают худшее каталитич. действие, чем соли, взятые отдельно. Na_2SO_4, NaCl, K_2SO_4 и другие в смеси с $ZnSO_4$ и H_2SO_4 являются отрицательными катализаторами. pH 0,2 н. р-ра соли, оказывающей хорошее каталитич. действие, всегда > 5.

Часть XII. Подробно исследовалось ацетилирование вискозного шелка с $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$. В этих случаях ацетилирование протекает одинаково гладко после замещения воды, содержащейся в волокнах, парами другого р-рителя, как напр. C_6H_6, $C_2H_4Cl_2$ и CCl_4. Могут быть получены в очень короткое время высокоацетилированные волокна без серьезного повреждения. CH_3COONa может служить катализатором, если его применять в большой конц-ии и ацетилирование вести при более высокой т-ре.

Часть XIII. Были использованы $HClO_4$ и HCl. $HClO_4$ является более, а HCl менее эффективной, чем H_2SO_4. Разница в каталитич. действии этих к-т может быть обусловлена разной активностью H-ионов этих к-т в ацетилирующей смеси.

Часть XIV. Исследованы некоторые свойства ацетатного волокна, полученного ацетилированием вискозного шелка парами $(CH_3CO)_2O$. Степень полимеризации падает от 300 (исходный вискозный шелк) до 200—150. Хотя в соответствующих условиях может быть получено ацетилированное волокно с бо́льшей разрывной нагрузкой, чем у исходного вискозного волокна, падение прочности на разрыв в *г/денье* неизбежно, так как денье волокон увеличивается с ацетилированием. Высокоацетилированные волокна равномерно окрашиваются целлитоновыми красителями. Окрашенные вискозные волокна также легко ацетилируются. Часть VII см. РЖХим, 1956, 24141. А. Я.

59958. **Новые текстильные изделия из триацетатного волокна. Столл** (Textiles with new properties from cellulose triacetate. Stoll R. G.), Text. Res., 1955, 25, № 7, 650—661 (англ.)

При термообработке триацетатное волокно резко изменяется; повышается степень кристалличности, изменяется рентгенограмма, снижается сорбция влаги. Наилучшими условиями термообработки являются — действие водяного пара при 1,5—3,0 *ати* в течение 15 мин., или действие нагретого воздуха при 240° в течение 30 сек. При этом повышается термостойкость и уменьшается усадка волокна при нагревании. Триацетатное волокно окрашивается значительно медленнее обычного ацетатного шелка из вторичной ацетилцеллюлозы. Но добавление вспомогательных средств, напр., трипропилфосфата, облегчает крашение триацетатного волокна. Термообработанное триацетатное волокно имеет меньшее остаточное удлинение, отличается исключительно высокой светостойкостью и стойкостью к стиркам, хорошей прочностью к истиранию, очень высокой устойчивостью к действию бактерий. А. П.

59959. **Приближение свойств целлюлозного волокна к свойствам шерсти. Часть III. Полученные волокна и их отделка. Кислингер, Чирлич, Барак** (Animalisace buni inové stříže keratinem vlny. III. cast.: Výrobky a jejich zušlechtováni. Kyzlinger Vladimir, Čirlič Jovan, Barak Jan), Textil, 1954, 9, № 9, 260—265 (чеш.)

Исследовано целлюлозное волокно Дисолана (Д), полученное путем примешивания гидролизата шерсти к вискозному р-ру перед прядением; изучено его поведение при различных операциях сравнительно с целлюлозными волокнами (Ц), чистой шерстью (Ш) и их механич. смесями. Д менее гигроскопична, чем Ц, замасливается лучше. Ткань из Д по прочности не уступает тканям из Ш и Ц, по смачиваемости занимает промежуточное положение, на ощупь приближается к Ш. Для отбеливания тканей из Д окислительные способы (H_2O_2) лучше восстановительных, хотя механич. свойства при этом несколько снижаются; полного отбеливания достичь нельзя. Д лучше окрашивается кислот-

ными красителями, чем Ш; прочность Д в мокром состоянии ниже, чем у Ш, устойчивость окраски к свету такая же, как у Ц и Ш. В смесях Д с Ш можно получить окрашивание только одного из компонентов. Часть II см. РЖХим, 1955, 22367. З. Б.

59960. Водоотталкивающие свойства ацетатного шелка. Манн (Cellulose acetate and water repellency. Mann R. J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 10, 579—587 (англ.)

Водоотталкивающие свойства тканей из различных волокон измерялись методом определения гидростатич. давления воды на ткани, методом «падающих капель», методом Бундесмана (сопротивлени ткани струе разбрызганной воды). В качестве водоотталкивающих пропиток были испытаны воска и мыла, велан, синтетич. смолы, силиконы (Дрисил 115) и др. Наибольшее снижение водопоглощения достигается при обработке ацетатного шелка силиконовым препаратом Дрисил 115 или Дрисил 148. А. П.

59961. Текстильные волокна. Физико-химические свойства, горючесть. Папини (Le fibre tessili vecchie e nuove. Considerazioni chimico-fisiche e caratteristiche Agli effetti della combustibilita. Papini Giuseppe), Antincendio, 1955, **7**, № 9, 499—506 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Обзор хим., физ. и физ.-мех. свойств, а также данные по микроскопии текстильных волокон. Чистая целлюлоза растительных волокон >150° темнеет, при т-ре >220° выделяются газы (H, CO, CO_2, CH_4) и пары воды. Полное разложение заканчивается при 300—320°. Теплота горения = 678 *кал*. Шерсть и мех >100° теряют влагу, при 120° NH_3 и затем разлагаются. Разложение шелка начинается со 170°, но процесс идет быстрее, чем у целлюлозных волокон и их производных, за исключением ацетатного шелка. Сделана попытка характеризовать скорость горения волокон по шестибальной оценке. Наибольшую скорость имеет нитрошелк — балл = 0 и наименьшую — асбестовое волокно балл = 6. Целлюлозные и гидратцеллюлозные имеют оценку = 1, ацетатный и натуральный шелк и волокна из растительных белков = 2, шерсть, ланиталь и волокно из поливинилхлорида = 3. Найлон имеет балл = 2. Библ. 23 назв. Д. К.

59962. Свойства и применение волокна «Курлен». Бойд (The properties and uses of «Courlene». Boyd J.), Fibres, 1956, **17**, № 3, 73—77 (англ.)

Описание свойств и применения нового полиэтиленового волокна Курлен, выпущенного фирмой Куртo в Англии. Высокая светостойкость и хим. стойкость позволяют применять это волокно в технич. изделиях: для уплотнения электроизоляционных установок, изготовления канатов, фильтров воздушно-кондиционных установок, фильтров, работающих при т-рах ниже нуля, спецодежды и т. п. Описано также применение волокна Курлен для обивки мебели, для медицинских целей, для изготовления текстильной обуви, изготовления воздушных мишеней. А. П.

59963. Теоретическое исследование физических свойств текстильных материалов (IB), эластических свойств и механизма связи в пучке волокон. I. Анализ напряжений и деформаций в деформированном пучке. II. Определение модуля эластичности пучка волокон. Киносита (纖維物性論 (I B) 纖維集合體の彈性論的考察. 第 1 報. 單純變形における集合體の應力と變形の解析. 第 2 報. 集合體の諸彈性係數の表式. 木下茂武). 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 8, 468—472; 472—476 (япон.; рез. англ.)

Изучение механич. свойств пучка волокон затруднительно вследствие сложного характера трения между волокнами и различной формы элементарного волокна в пучке. На основе рассмотрения простой модели сложной структуры пучка волокон вычислено отношение между напряжением и деформацией в зависимости от эластических характеристик элементарного волокна и структурных параметров пучка.

Часть 1. Эластичность пучка волокон может быть получена из механич. модели, в которой поведение каждого волокна описывается двумя упругими постоянными: одна характеризует деформацию самого волокна, вторая — взаимное отношение центров двух соседних волокон. Из этой модели может быть получена кривая нагрузка — удлинение с учетом эластических характеристик и структурных параметров пучка.

Часть 2. Исследовалась кривая нагрузка — удлинение пучка волокон в случае растяжения, сдвига, гидростатич. сжатия, кручения и изгиба. Получены простые выражения для модуля эластичности (модуля Юнга), отношения Пуассона, модуля сдвига, сжимаемости и жесткости, как функций двух упругих характеристик и структурных параметров пучка волокон. А. Р.

59964. Зависимость нагрузки при растяжении найлонового волокна на заданную величину от температуры Брайант (Force-temperature behavior of nylon filaments at fixed extensions. Bryant George M.), Text. Res. J., 1953, **23**, № 11, 788—792 (англ.)

Определялась зависимость между т-рой и нагрузкой, возникающей в найлоновом волокне при его растяжении в воде на заданную величину. Опыты проводились с вытянутым и невытянутым найлоном 66 и найлоном 6. Растяжение вытянутого волокна изменялось от 0 до 15%, невытянутого от 0 до 39,5%. На основе полученных данных вычислены энтропийный и энергетич. члены термодинамич. ур-ния эластичности. У вытянутого волокна при малых растяжениях нагрузка, обусловленная энтропией системы, больше внешнего усилия. Эта закономерность менее ясно выражена в невытянутом волокне, но и там она наблюдается в широком диапазоне растяжений. Для невытянутого волокна изменение в зависимости нагрузки от т-ры отличается от перехода 2-го рода в резине: каучукоподобная эластичность обнаруживается у найлона при т-ре, меньшей т-ры перехода, тогда как в резинах она наблюдается, наоборот, при более высокой т-ре. Т-ра перехода примерно равна 47,5° при 5% растяжения и быстро возрастает с увеличением растяжения. Зависимость нагрузки от т-ры одинакова для найлона 66 и 6. А. Р.

59965. Текстильный анализ синтетических волокон. I. Берингер (Textile Analyse der synthetischen Fasern (I). Böhringer Hans), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 8, 751—758 (нем.; рез. англ., франц., исп.); Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 7, 314—328 (нем.; рез. русс., англ.)

Основными показателями потребительской ценности волокон являются разрывные показатели (прочность и удлинение), эластичность (по диаграмме нагрузка — удлинение), прочность в мокром состоянии, прочность с узелком или с петлей, уд. работа разрыва (по той же диаграмме), уд. вес или уд. объем и ряд других показателей. Максим. значения разрывной прочности — 165 *кг/мм²* имеют место для стеклянного волокна, уд. разрывной работы — 8,8 *кг/см³* для натурального шелка, прочность с узелком — 95% (для полиэфирного волокна), прочность в мокром виде — 100% (для хлопка, льна), уд. объем 0,88 *см³/г* (для полиамидных волокон). Работоспособность перлонового шелка зависит от кратности вытяжки (считая по отношению к скорости выхода полимера из отверстий фильеры). Максим. работоспособность тонкого перлонового шелка Nм = 450 соответствует кратности вытягивания 40, для кордного перлонового шелка Nм = 34 — кратно-

сти вытягивания 100—120, для перлонового шелка Nм = 200 ∼160. Большое значение для перлонового шелка имеет форма среза, которая определяется формой отверстия в фильере: наилучшие результаты по носкости перлоновых чулок (уменьшение сползания волокон) достигаются при применении фильер с отверстиями в виде звездочек. Уд. работоспособность изделий из перлонового шелка зависит также от скорости прядения. При скорости 400 м/мин. оптимальная работоспособность соответствует кратности вытягивания ∼25, при скорости прядения — 800 м/мин ∼45. Носкость перлоновых чулок — (по числу повреждений при носке) наилучшая при кратности вытягивания волокна — 2,5 (на крутильной машине) и несколько ухудшается при увеличении степени вытягивания (до 4,0 число повреждений в чулке возрастает примерно на 50%). А. П.

59966. Исследование физико-химических свойств синтетических полиамидных волокон. Ш е ф е р (Über das physikalisch-chemische Verhalten synthetischer Polyamidfasern. S c h e f e r W e r n e r), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 8, 423—427 (нем.)

Указаны способы и методика хим. распознавания различных полиамидов, оценки потребительских свойств, распознавания повреждения волокна, в частности под действием к-ты. Отмечается, что найлон 610 (гексаметиленсебацамид), 66 (гексаметиленадипамид) и 6 (поли-ε-капрамид) различаются не только по т-ре плавления, но также и по растворимости в к-тах. Так, напр., найлон 610 и 66 не растворяются в 50%-ной HCOOH при 80°, найлон 6 растворяется; в 40%-ной H_2SO_4 найлон 66 и 6 растворяются, найлон 610 лишь набухает. Скорость расщепления амидных связей при действии к-ты у найлона 610 значительно меньше, чем у найлона 66 и найлона 6. Соответственно и падение прочности при действии к-ты у найлона 610 меньше, чем у найлона 66 и 6. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1956, 24143. А. Р.

59967. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами и межчастичные интерференции в вискозном волокне. Х е й н (Small-angle X-ray scattering and interparticle interference in rayon. H e y n A. N. J.), Nature, 1953, **172**, № 4387, 1000—1001 (англ.)

Проведено исследование рассеивания рентгеновских лучей под малыми углами в сухом и набухшем высокоориентированном вискозном волокне и волокне фортизан. Рассеяние сухого волокна ограничено малым углорым расстоянием от центра, набухшие волокна показывают широкое распределение интенсивности. Кривая распределения интенсивности набухшего в воде волокна проходит через максимум и минимум. Наличие максимума или точки перегиба характерно для всех состояний, промежуточных между сухим и полностью набухшим волокном. При больших степенях набухания отчетливый максимум исчезает, рассеивание происходит от каждой частицы в отдельности. Из «кривой отдельной частицы» можно определить размер рассеивающих частиц. Если зависимость логарифма интенсивности от квадрата угла рассеивания представляет прямую, размер частиц может быть вычислен из наклона этой прямой. Подобным образом были проведены вычисления для исследованных волокон. А. Р.

59968. Промышленное применение искусственных волокон. Часть I. М о н к р и ф ф (Industrial uses of artificial fibres. Part I. M o n c r i e f f R. W.), Fibres, 1955, **16**, № 7, 227—231 (англ.)

Описано применение полиэфирного волокна терилен для изготовления прочных к истиранию, к действию бактерий или к-т фильтровальных тканей, для защиты прессов для штамповки пластмасс, для изготовления транспортных лент бумагоделательных машин, приводных ремней, защитной одежды пожарных, автомобильных шин и др. Кратко упомянуты также волокно найлон (для изготовления рыболовных сетей), высокопрочные гидратцеллюлозные волокна — дурафиль (для упрочнения пластических материалов) и фортизан. А. П.

59969. Прядение волокна орлон по аппаратному и гребенному способу.— (Die Orlon-Faser in der Streich- und Kammgarnspinnerei.—). SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, 9, № 7, 341—345 (нем.)

Волокно орлон (О) может перерабатываться по аппаратному и гребенному способу прядения. Благодаря правильной форме поперечного сечения пряжа, выработанная из 100% О по аппаратному прядению, имеет вид гребенной пряжи. О не свойлачивается и поэтому ткани типа фланелей содержат не более 25% О; ткани типа шевиота могут содержать до 50% О. При валке смешанных тканей из О и шерсти О стремится расположиться в центре ткани, вытесняя шерсть на поверхность. Для получения равномерно окрашенных тканей применяется О тип 42,— более легко окрашивающееся волокно. Переработка О не вносит существенных изменений в технологич. режим, но следует тщательно следить за т-рой и влажностью в цеху. Благодаря высокой прочности О перерабатывается с несколько меньшими крутками, чем шерсть. Перечисляются основные моменты, на которые следует обратить внимание при переработке О. А. Р.

59970 К. Производство волокна в Японии. К а м и д з ё (日本の繊維產業. 上條愛一) 春秋社. 385 頁, 圖版16 頁, 500 圓, Сюнсюся, 1955, 385 стр., илл., 500 иен) (япон.)

59971 П. Способ регенерации диметил-нитрозамина из его водных растворов (Procédé de récupération de diméthyl-nitrosamine de ses solutions aqueuses) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1091756, 3.11.54 [Bull. Inst. Text. France, 1955, № 56, 156 (франц.)]

Патентуется способ регенерации диметилнитрозамина (I) из водн. р-ров, которые получаются при формовании из р-ров полимеров и сополимеров акрилонитрила, в осадительную ванну водн. р-ров I. Для экстракции I из водн. р-ров в качестве р-рителей используют алифатич. галогенированные углеводороды, как напр. CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_2HCl_3, C_2H_3Cl и $C_2H_2Cl_2$. Д. К.

59972 П. Антистатики из полимерных четвертичных алкилсульфатаммониевых солей. Г а е к (Polymeric alkyl sulfate quaternary ammonium salts of the acryloxyethylamine type. H a y e k M a s o n) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2723256, 8.11.55

Для снижения электризации синтетических волокон предлагается применение полимерных солей, содержащих в молекуле не менее 10 групп типа $[-CH_2-C(R)-C(O)-OR_1-N^+(R_2R_3R_4)X^-]$, в которых R—H, CH_3-, C_2H_5-группа; R_1-2-валентный углеводородный радикал, имеющий 1—4 атома С; R_2, R_3 и R_4 одновалентные алифатич. углеводородные радикалы с 1—4 атомами С и X — углеводородный сульфатный анион с 8—20 атомами С. А. П.

59973 П. Способ формования коротких штапельных волокон. А б б о т т (Method of forming staple-leugth fibers by extrusion. A b b o t t W i l l i a m G., J r). Пат. США 2712489, 5.07.55

Патентуется способ формования штапельного волокна в виде коротких волокон. Движение нитей прерывается путем последовательного продавливания вязких жидкостей (не менее двух) через отверстия, собранные в группы. Одна из этих жидкостей является прядильным р-ром и не смешивается с другой. При продавливании через отверстия образуется граница между жид-

костями. Жидкости поступают к наклонно расположенным отверстиям фильеры. При этом последовательно обе жидкости перекрывают группу отверстий, прерывая таким образом движение нитей. П. Ч.

59974 П. Процесс прядения поливинилхлорида в набухшем состоянии. Стухлик (Process for spinning swollen polyvinyl chloride. Stuchlik René Emile Fernand). Пат. США 2712490, 5.07.55

Патентуется процесс превращения поливинилхлорида (I) в состояние, пригодное для формования Для этого I с мол. в. $\geqslant$15000 подвергается набуханию в жидкости, не растворяющей I. Эта жидкость применяется в кол-ве, равном кол-ву I и максим. кол-ву, которое I может удержать при набухании. Полученный набухший полимер продавливается через отверстия прядильной решетки при т-ре выше т-ры кипения жидкости и давлении, более высоком, чем давление паров жидкости при этой т-ре, с последующим удалением жидкости из полученного изделия. С. Ш.

59975 П. Способ приготовления чистого и устойчивого ксантогената целлюлозы (Procédé de préparation de xanthate cellulosique pur et stable) [Soc. de la Viscose Suisse]. Франц. пат. 1091354, 9.04.55 [Bull. Inst. Text. France, 1956, № 56, 151 (франц.)]

Патентуется способ приготовления чистых и устойчивых ксантогенатов целлюлозы и выделения этих ксантогенатов из производственных вискоз, используемых для формования вискозного шелка. Он позволяет получить ксантогенат целлюлозы, свободный от избытка щелочи, используя вискозный р-р, в котором целлюлоза имеет степень полимеризации минимум 250, степень этерификации ксантогената целлюлозы $\geqslant$0,45. Способ заключается в промывке эфиром сформованных ксантогенатных волокон, быстрой сушке, в токе теплого и сухого воздуха, и в последующем окончательном высушивании в присутствии соответствующего дегидратирующего агента (P_2O_5). Т-ру осадительной ванны поддерживают $<$5°. В качестве ванн можно использовать абсолютный CH_3OH, который может содержать соли, или насыщ. водн. солевые р-ры. Сушка производится при т-ре 60°, в течение максимум 30 мин. Д. К.

59976 П. Применение производных морфолина при прядении вискозы. Браун (Morpholine derivatives in viscose spinning. Brown Kenneth R.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 513885, 21.06.55

К вискозному р-ру добавляется 0,001—0,1% производных морфолина типа: $[C_2H_4—X—C_2H_4 — N(R_2)]$-$OSO_2OR$, где X—O, S, сульфон или SO, R — алкильная группа, содержащая 1—24 атома С (в трех алкильных группах суммарное содержание атомов С должно равняться 8 — 26). А. П.

59977 П. Нелипкие целлюлозные пластины или пленки, процесс их получения и шлихтование на них эмульсией (Anti-sticking cellulosic sheets or films, and process and sizing emulsions for their manufacture) [American Viscose Corp.]. Англ. пат. 710331, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i128 (англ.)]

Пленки, отлитые из водн. щел. целлюлозных р-ров, становятся нелипкими, если их (до начальной сушки и предпочтительно одновременно с пропиткой пленки мягчителем или пластификатором, напр. глицерином) шлихтовать колл. р-ром неорганич. водорастворимого твердого материала (колл. р-р SiO_2) и неионогенным самоэмульгирующим смазывающим в-вом (неполным сложным эфиром многоатомного спирта и жирной к-ты с числом $C \geqslant 8$, моностеаратом глицерина или моностеаратом полиэтиленгликоля с 50 группами $(CH_2)_2O$ в молекуле). Напр., пластину регенерированной целлюлозы, сформованной из вискозы, десульфированной и отмытой от загрязнений в машине для формования, пропускают через ванну с 5 вес.% глицерина, 0,1% колл. SiO_2 и 0,1% моностеарата глицерина. Удаляют из пластины избыток жидкости и сушат, пропуская через ряд сушильных вальцов. М. Л.

59978 П. Получение водоустойчивого целлофана. Ямада (Moistureproofing cellophane. Yamada Masa, et al) [Dai Nippon Celluloid Co.]. Япон. пат. 2992, 29.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 5029 (англ.)]

Лист целлофана покрывается желатиной, затем на одну его сторону наносится 20%-ная водн. эмульсия сополимера (7 : 3) $CH_2=CHCl$ и $CH_2=CHCO_2C_4H_9$, а на другую—20%-ная водн. эмульсия сополимера (98 : 2) $CH_2=CHCl$ и $HO_2CCH=CHCO_2H$, после этого лист высушивается при 80—90°, чтобы получить прозрачный и водоустойчивый продукт. Л. М.

59979 П. Адсорбент из регенерированной целлюлозы (Absorbent regenerated cellulose) [Kooperativa Forbundet, Forening U. P. A.]. Австрал. пат. 156070, 29.04.54

Непрерывный способ получения адсорбента в виде листовой искусств. губки на бесконечном движущемся полотне путем непрерывной подачи на полотно в виде ленты пастообразной массы материала, образующего губку и состоящего из смеси вискозного р-ра, мелких кристаллов растворимой в воде соли, не действующей на вискозный р-р при 20°, и штапельных волокон, служащих скрепляющим материалом; на полотне масса подвергается механич. обработке, с целью ориентировать часть штапельных волокон в одном направлении, а другую часть в другом, составляющем угол с первым, затем ленту пропускают черед осадительную ванну. Полученный губчатый продукт обрабатывают обычным способом и сушат. Ю. В.

59980 П. Способ улучшения качества нитей из поливинилового спирта (Procédé pour améliorer la valeur d'utilisation des fils en alcool polyvinylique et fils traités selon se procédé) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1089822, 22. 03. 55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 170—171 (франц.)]

Патентуется способ, по которому влажные нити вытягиваются, сушатся и, наконец, нагреваются под натяжением. Затем они обрабатываются в одной или нескольких водн. ваннах, содержащих различные компоненты, нагретые до т-ры кипения. Такими компонентами являются хлориды щел. металлов, CH_2O, HCl и (или) $HClO_4$, Ванна для обработки должна быть насыщена CH_2O, кол-во HCl или $HClO_4$ должно быть 1—5%. Нити, обработанные по этому способу, не теряют прочности в мокром состоянии, устойчивы к кипячению и не усаживаются. Д. К.

59981 П. Изделия из регенерированной целлюлозы (Regenerated cellulose fabrics) [Tootal Ltd]. Австрал. пат. 159442, 11.11.54

Описан способ обработки изделий, состоящих частично или полностью из регенерированной целлюлозы. Материал пропитывают водн. р-ром, который содержит мочевину, CH_2O и кислый катализатор (для образования смолы). Пропитанные изделия сушат и нагревают в атмосфере, содержащей не менее 20% перегретого пара. П. Ч.

59982 П. Фильтр для вискозы. Салливан (Filter. Sullivan Milton A.) [American Enka Corp. Enka N. C.]. Пат. США 2661845, 8.12.53

Запатентован фильтр для вискозного р-ра, состоящий из удлиненной камеры, имеющей входной и выходной патрубки. Площадь поперечного сечения камеры больше сечения каждого из патрубков. Внутри камеры находится корпус, имеющий длину, совпадающую с длиной камеры; размер площади его поперечного сечения меньше, чем сечение камеры. Стенки этого корпуса параллельны стенкам камеры и отстоят от них

везде на равном расстоянии; они гладкие по направлению течения вискозного р-ра. В зазоре, образовавшемся между стенками камеры и упомянутого корпуса, находится сито в виде цилиндрич. поверхности, концентрически охватывающей внутренний корпус. Величина поверхности сита не превышает площади поперечного сечения каждого из патрубков камеры. Внизу эта ситовая поверхность поддерживается не перфорированным днищем корпуса, вверху связана с его верхним основанием. Ю. Р.

59983 П. **Способ изготовления прядильных фильер** (Verfahren zur Herstellung von Spinndüsen) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швейц. пат. 292033, 16.10. 53 [Chimia, 1954, 8, № 6, 163 (нем.)]

В полимеризующуюся жидкость помещают параллельно расположенные металлич. проволоки и жидкость полимеризуют. Полученный блок разрезают перпендикулярно к проволокам на пластины, из которых удаляют проволоки хим. способом. Проволоки должны иметь покрытие, напр. из нескольких слоев текстильного материала, которые в процессе полимеризации связываются между собой образующейся смолой. Я. К.

59984 П. **Устройство для подачи прядильного раствора с определенной и постоянной скоростью в процессе изготовления искусственного шелка и других подобных материалов** (Device for supplying a liquid at a definite and constant rate for use in the manufacture of arificial silk and allied material) [Algemene Kunstzijde Unie N. V.]. Англ. пат. 694360, 22.07.53

Устройство состоит из дозирующего насосика, установленного на участке трубы, по которой из питающего резервуара в направлении к фильерам нагнетается под давлением прядильный р-р. Нагнетающий насосик, производительность которого значительно (примерно в 10 раз) выше дозирующего насосика, соединен с ним последовательно. Трубопровод, соединяющий выходное отверстие нагнетающего насосика с всасывающим отверстием дозирующего насосика, связан обратным трубопроводом питающей линии, по которому р-р поступает в нагнетающий насосик. Часть обратного трубопровода выполнена из упругого (напр., резинового) шланга, помещенного в закрытом балоне и являющегося участком отводной линии дозирующего насосика. Благодаря такому устройству изменение давления в подводящей линии вызывает соответствующее увеличение или уменьшение давления в обратном трубопроводе и в питающей линии дозирующего насосика. Заданное давление на входе и выходе дозирующего насосика, измеряемое манометром, практически сохраняется постоянным при данном числе оборотов привода нагнетающего насосика и не зависит от колебаний давления жидкости в питающей линии. Производительность дозирующего насосика может быть измерена без нарушения режима подачи жидкости посредством включения в питающую линию измерительного бачка определенного объема, заполняемого жидкостью из резервуара и другого такого же бачка, заполняемого жидкостью с меньшим уд. весом (напр., бесцветным минер. маслом) в качестве индикатора. Первый бачок включают поворотом трехходового крана только на время, требуемое для его опоражнивания. Жидкость, добавляемая к прядильному р-ру, может содержать краситель или пигмент, которые окрашивают или матируют нити искусств. шелка. Е. Р.

59985 П. **Метод и аппаратура для мокрой обработки нити при прохождении по спирали. Стэнли, Лоу** (Method and apparatus for fluid treating yarn in a helical path. Stanley Richard W., Lowe William B.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2707668, 3.05.55

Метод обработки одиночной нити различными жидкостями при прохождении нити по спирали с достаточно высокой скоростью, обеспечивающей постоянное удаление жидкости за счет центробежной силы. Удаленная жидкость затем заменяется новой, поступающей непрерывно к виткам спирали в промежуточную зону, наличие которой предотвращает смешение различных жидкостей. Приведена схема аппарата. А. В.

59986 П. **Устройство для непрерывного процесса мокрой обработки искусственного шелка. Гивенс, Лейн, Уэйл, Роз** (Vorrichtung zur Naßbehandlung von laufenden Fäden, insbesondere zur Nachbehandlung von künstlichen Fäden im fortlaufenden Arbeitsgang. Givens John Harrison, Lane Leys, Wale John, Rose Leslie), [Courtaulds Ltd]. Пат. ФРГ 892660, 8.10.53 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 2, 197 (нем.)]

Устройство состоит из ролика, по которому нить проходит винтообразно. Поверхность ролика разделена на зону мокрой обработки и граничащую с ней зону, из которой жидкость удаляют с нити. Последняя зона состоит из материала, несмачивающегося обрабатывающей жидкостью. О. С.

59987 П. **Способ удаления остатков полиэфиров при очистке прядильной аппаратуры. Гриль** (Verfahren zur Beseitigung bzw. Entfernung der Reste von normalen oder oxydierten Polyestern bei Reinigungsvorgängen. Griehl Wolfgang). Пат. ГДР 166, 13.11.54

При очистке сосудов, трубопроводов, прядильных насосов и т. д. в качестве р-рителя для полиэфиров применяется триэтаноламин в чистом виде или в технич. смеси с диэтаноламином и этаноламином при повышенных т-рах. Напр., прядильный насосик помещается в закрытый сосуд с технич. безводн. триэтаноламином и нагревают (1 час, 258°) при перемешивании, обеспечивающем хорошую циркуляцию р-рителя. Затем насос выдерживается еще короткое время в другом сосуде с этиленгликолем (160—190°) и, наконец, промывается проточной водой. М. А.

См. также. 58263, 58267—58269, 58276—58278, 58315, 59423, 59428, 59429, 60562.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

59988. **Жиры и масла улучшенного качества. Олт, Рименшнейдер, Фьюдж, Кауан** (Advanced food processing with improved fats and oils. Ault W. C., Riemenschneider R. W., Feuge R. O., Cowan J. C.), Food. Engng, 1953, 25, № 6, 99—100, 103 (англ.)

Краткий обзор работ по изучению жиров н.-и. лабораторий Бюро с.-х. и промышленной химии Министерства земледелия США. Г. Н.

59989. **Новые и важные виды промышленного сырья растительного происхождения. Ходж** (Some new or noteworthy industrial raw materials of plant origin. Hodge W.), Econ. Bot., 1955, 9, № 2, 99—107 (англ.)

Указан состав и возможность использования масел, получаемых из растений: *Picea mariana* (Mill); *Tribulus terrestris* L., *Vitis vinifera* L., *Mallotus philippensis* Muell. Arg.; *Madhuca longifolia* L. и *Mindica*, *Azadirachta* madica, *etctinodaphne hookeri* Miessn.; *Garcinia indica*; *Madhuca bytyracca* (Roxb.), *Stillingia sylvatica* L.; *Oriza sativa* L.; *Carthanus tinctorius* L., *Sesamum rhdica* L.; *Sorghum vulgare*, Pers.; *Heliarathus annus* L. Обзор свойств, методов получения и применения растительных восков: карнаубского, канделильского и восков следующих растений: *Syagrus coronata*; *Saccharum officinarum* L.; *Calathea lutae*; *Pseudotsuga taxifolia*;

Simmondsia chinensis (Link.); *Sorghum vulgare Pers.* Обзор свойств, методов получения и применения камедей и смол следующих растений: *Hypnea musciformis*; *Gracilaria lichenoides*; *G. canaliculata*; *Anacardium occidentale* L.; *Linum usitatissimum* L.; *Larix occidentalis* Nutt.; *Parthenium argentatum*; *Anogeissus schimperi* Hochst.; *Khaya grandifoliola* C. Е. С.

59990. **Масло из люфы. Герасимов, Гатаева** (Масло от растението луфа. Герасимов Михаил, Гатаева Пенка), Природа (София), 1955, 4, № 5, 56 (болг.)

Исследовано масло, полученное из измельченных семян *Luffa cylindrica* экстракцией бензином (т. кип. 65—85°). Густое масло кофейно-зеленоватого цвета, имеет n^{26} D 1,472, d_4^{20} 0,9241, кислотное число 9, число омыления 183,7, иодное число 115. Содержание масла в семенах 22,5—24,5%. А. М.

59991. **Жирное масло из *Hydnocarpus wightiana*. Часть I. Наир, Варьер** (Fixed oil from *Hydnocarpus wightiana*. Part I. Nair N. D., Varier N. S.), Indian Soap J., 1954, 19, № 9, 225—227 (англ.)

Исследовано масло из семян свежих плодов *Hydnocarpus wightiana*. Масло получают экстракцией измельченных воздушно-сухих семян петр. эфиром, выход 38,5% от веса семян, n^{25} D 1,4763; d^{25}0,9518; уд. вращение (в $CHCl_3$) + 54,6; кислотное число 8,5; число омыления 201; иодное число (ИЧ) 97; ацетильное число 69,4; число Рейхерта-Мейссля 0,939; неомыляемых 0,34%. Из масла получают слабожелтые твердые к-ты с т. пл. 42°; эквивалентным весом 348; ИЧ 103, L_D(в $CHCl_3$) + 59,6. Обычные методы анализа масел в данном случае не дают удовлетворительных результатов ввиду трудности разделения гиднокарповой (I) и хаульмугровой (II) к-т. Был применен метод анализа, основанный на предварительном получении фракций к-т в результате кристаллизации смеси их и разгонке метиловых эфиров в вакууме. Найдено, что это масло содержит (в %) пальмитиновой и низших гомологов I 9,6; I 46,4; II 21,5; олеиновой 12,4 и горликовой 10. Н. Л.

59992. **О самовозгорании жмыха. Демченко П. А., Демченко Л. Г., Гирман И. К.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 8, 9—12

Жмых выходит из шнековых прессов с т-рой 130—150°. Остывая, он сорбирует пары воды из окружающей атмосферы и тем больше, чем выше относительная влажность воздуха. В местах присоединения сорбирующейся влаги т-ра жмыха значительно выше его средней т-ры. Вследствие малой теплопроводности и теплоемкости жмыха он быстро разогревается за счет теплоты конденсации паров воды и теплоты связывания воды гидрофильными компонентами жмыха. При этом окислительные процессы в жмыхе усиливаются и приводят к дальнейшему резкому повышению т-ры и к его самовозгоранию. Увлажнением жмыха перед складированием путем орошения его мелкораспыленной водой во время перемещения в транспортере из прессового отделения в жмыховой склад можно предупредить его самовозгорание. При увлажнении жмыха до 2,8—3,5% интенсивный процесс самовозгорания наступает лишь через 25—35 суток. Повышение влаги в жмыхе до 4—12% и охлаждение его до т-ры 40° обеспечивают более устойчивое хранение жмыха. При влажности жмыха >12% и при относительной влажности воздуха 70—75% происходят биологич. процессы, ведущие к порче жмыха. Оптимальное содержание влаги в жмыхе перед складированием 4—5%. Г. Ф.

59993. **Влияние нагревания на цвет хлопкового масла, экстрагированного трихлорэтиленом. Арнолд, Джул** (Effect of heat on the color of trichloroethylene-extracted cottonseed oil. Arnold Lionel K. Juhl William G.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, 32, № 8, 444—446 (англ.)

Изучено влияние на цветность хлопкового масла: степени нагревания мятки до вальцевания, т-ры экстракции, т-ры отгонки р-рителя, конц-ии мисцеллы. Установлено, что хороший лепесток может быть получен из мятки, нагретой до 65,5°. Нагревание мятки перед вальцеванием до 75, 79, 83 и 95°, экстракция лепестка при 50° и отгонка р-рителя при 76—82° дают цветность рафинированного масла (соответственно): 5,51; 8,64; 8,31; 12,89, а цветность масла после отбелки от 2,65 до 4,22. Экстракция лепестка трихлорэтиленом при >48° (толщина лепестка 0,33 *мм*, влажность 6,44%, содержание свободного госсипола 1,69%, т-ра мятки перед вальцеванием 68°, длительность экстракции 25,5 мин.) дает темное масло. Отгонка р-рителя при >82° дает темное рафинированное масло, а нагревание мисцеллы >88° дает также темное отбеленное масло. Слабые мисцеллы дают более темное масло: с повышением конц-ии мисцеллы от 11,28 до 44,9% цветность рафинированного масла снизилась с 9,58 до 4,93, а цветность отбеленного масла снизилась с 1,51 до 0,57, что объясняется меньшей продолжительностью процесса отгонки р-рителя из конц. мисцеллы. Влияние нагревания на цветность масел, экстрагированных гексаном и трихлорэтиленом, одинаково и, следовательно, потемнение масел не зависит от природы р-рителя, а является в основном результатом воздействия т-ры и длительности процесса экстракции и отгонки р-рителя. Г. Ф.

59994. **Экстракция масла из жмыха этиловым спиртом. Рагхунатха Рао** (Solvent extraction of oil cakes by alcohol. Raghunatha Rao Y. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, 12A, № 8, 373—379 (англ.)

Разработан метод экстракции жмыха земляного ореха спиртом. Колонка из стекла пирекс установлена с наклоном 30—40° (диам. 38 *мм*, длина 1200 *мм*) и закрыта вверху резиновой пробкой, с введенными через нее трубками для р-рителя выхода экстракта и паров р-рителя. Постоянная т-ра поддерживалась наружным змеевиком. В нижнем конце колонки имелась проволочная сетка со слоем стеклянной ваты. Жмых с экспеллеров (свежий или хранившийся 12—24 недели) измельчали и пропаривали острым паром 15—20 мин. до получения пластической массы при 50—70° (влажность 18%), которую пропускали через спец. машину для получения хлопьеобразного продукта. Хлопья сушили до влажности 2—3%. Колонку наполняли хлопьями (толщина 0,5 *мм*) и пропускали р-ритель со скоростью 60—65 *мл*/мин при 60—75°. Экстракт возвращали в цикл. Продолжительность рециркуляции р-рителя 45 мин. Экстракцию повторяли три раза свежим р-рителем при продолжительности рециркуляции 30, 30 и 15 мин. Обезжиренный жмых содержит 20—22% р-рителя, который отгоняют и возвращают в цикл. При охлаждении спирт. экстракта до 10° происходит разделение слоев. Слой, содержащий р-ритель перегоняют. Масляный слой, содержащий свыше 97% масла, дистиллируют под уменьшенным давлением для отгонки р-рителя. В слое р-рителя остается ~1% масла и >90% всех свободных жирных к-т, лецитины, красители и другие экстрактивные в-ва. Скорость экстракции из жмыха увеличивается с уменьшением толщины хлопьев и прямо пропорциональна скорости движения жмыха и р-рителя. Скорость экстракции резко возрастает при повышении т-ры до т-ры кипения р-рителя. Проведены материальный и тепловой балансы экстракции и расчеты расхода пара, воды, мощности и капитальных затрат. М. С.

59995. Баланс товарного и чистого масла при переработке соевых семян экстракционным способом. Семенов Е. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 95—104

Различное содержание нежировых в-в в аналитич. экстрактах из семян и жмыхов и в производственном масле является причиной несоответствия между приходными и расходными статьями масличного баланса. При переработке семян сои экстракционным способом отмечается прирост масла по балансу: в изученном случае этот прирост составил 0,44% при применении серного эфира для определения содержания жира в семенах сои и 0,72% при применении для этой цели бензина. Основной причиной указанной разницы является то, что фосфатиды в семенах частично находятся в форме адсорбционных комплексов. Будучи не растворимыми в органич. р-рителях при определении жира в семенах по Сокслету, в процессе маслодобывания эти комплексы переходят в свободное состояние и растворяются в масле и в бензине. Для достижения соответствия между приходными и расходными статьями маслобаланса рекомендуется составление баланса не чистого, а товарного масла с учетом среднего содержания фосфатидов, свободных жирных к-т, влаги и отстоя в аналитич. экстрактах из семян и шротов и в производственном масле. Г. Ф.

59996. Экстракция семян подсолнечника этиловым спиртом. Яки, Хомоннаи (Napraforgo etilalkoholos extrakciója. Jáky Miklós, Homonnay Nandorné dr.), Élelm. ipar, 1954, 8, № 10, 300—304 (венг.)

Изучена экстракция семян подсолнечника этиловым спиртом. Найдено, что полное растворение подсолнечного масла (М) в этиловом спирте (I) достигалось только при конц-ии I 99 об.%. Растворение в соотношениях М : I = 1 : 1 (при конц-ии I 99%) идет только при т-ре выше т-ры кипения, т. е. при повышенном давлении. Если М содержит 16% и выше жирных к-т, то полное растворение может быть достигнуто и при 96%-ной конц-ии I, атмосферном давлении и пониженной т-ре. При повышении в гетерогенной системе М — I кол-ва I, понижается критич. т-ра растворения. Предлагается применять I и при прессовании семян подсолнечника. При этом получается М улучшенного качества при 20—60°. Т. Б.

59997. Извлечение фосфатидов при экстракции хлопковых семян и последующее введение их в шрот. Уиттекар (The recovery of phosphatides from direct extracted cottonseed and reincorporation into the meal. Whittecar W. C.), J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1955, 32, № 11, 564—565 (англ.)

Сырое хлопковое масло, полученное в результате экстракции семян хлопчатника, подвергается гидратации в вертикальном быстроходном смесителе, в который подается 2% теплой воды. Увлажненное масло из смесителя направляется в змеевик, в котором поддерживается т-ра 54,5—60°, а оттуда оно поступает в герметически закрывающиеся и работающие с противодавлением центрифуги (7500 об/мин), в которых происходит отделение фосфатидов с влажностью их 35—45%. Фосфатиды перекачивают в испаритель, где находится шрот. При испарении р-рителя (гексан) происходит равномерная по всей массе адсорбция фосфатидов шротом. Масло после выделения из него фосфатидов имеет влажность 0,4—0,8%. Оно поступает в змеевик, где т-ра повышается до 65,5—71°, а оттуда — в вакуум-сушилку для полного удаления воды и, после охлаждения до 30—32°, направляется в маслохранилище. Г. Ф.

59998. О денатурации белковых веществ при переработке хлопковых семян по различным технологическим схемам. Щукин М. П., Ахмедова Н. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 6—8

Изучение поведения группы белковых в-в (типа глобулинов) при переработке хлопковых семян по разным технологич. схемам показало, что денатурация белка (Д) протекает не только в жаровнях и при отжиме масла на прессах, но и при вальцевании и пропарке в шнеке. Степень Д при вальцевании 4,8%, а при пропарке 14%. При отжатии на гидравлич. прессах Д 6,5% при общей Д (ОД) — 44,9%. На шнекпрессе МПЭ-1, степень Д — 13,1% при ОД — 40,2%. Двойное прессование на форпрессах Д — 25,6 при ОД — 56,1%, а на шнекпрессах МП-21 Д составляет 66,3% при ОД — 82,3%. Д происходит даже с низкой влажностью 1,3—2% при наличии соответствующей т-ры и давления. Отмечено, что существует зависимость масличности жмыха (ракушки) от степени Д. Относительная степень Д вычислена в процентах к исходному содержанию белков в ядре или мятке. Н. С.

59999. Метод приготовления свободных от жиров протеинов из жмыха. Субрахманьян, Куппусвами, Лакшминараяна-Рао, Сваминатхан (A method for the preparation of fat-free protein from oilseed cakes. Subrahmanyan V., Kuppuswamy S., Lakshminarayana Rao M. V., Swaminathan M.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, 4, № 2, 36—37 (англ.)

Предложен способ получения протеина хорошего качества, исключающий применение р-рителей. Тонкий порошок жмыха земляных орехов обрабатывают 20-кратным по объему кол-вом 2% р-ра NaOH (pH 9—10) и, после часового перемешивания, прибавляют к-ту для осаждения. Жидкая часть центрифугируется на корзиночной, а затем на сепараторной центрифуге (9000 об/мин.) со скоростью 2,7 *л/мин*. Из первых фракций регенерируется масло и протеин, а последующие фракции подкисляют H_2SO_4 до достижения изоэлектрич. точки (бром-крезоловый зеленый). Осадок, после фильтрования и промывки водой на корзиночной центрифуге, гранулируется и сушится в токе воздуха при $\geqslant 45°$. Полученный таким образом протеин содержит всего 0,54% жира, в то время как полученный селективной экстракцией из того же образца жмыха содержит 12,8% жира. Найдено, что полученный описанным способом протеин земляных орехов может заменить по крайней мере 50% казеина в произ-ве клея. О. С.

60000. Определение содержания масла в рапсе. II. Труэнг (Bestimmung des Ölgehaltes von Raps. II. Troëng S.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 6, 411—413 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Значительное сокращение времени анализа достигается введением механич. размалывания пробы в петр. эфире и дальнейшей экстракции при нагревании на водяной бане. Описана применяемая аппаратура. Данные анализа масла стандартным методом и методом, применяемым автором, полностью совпадают. Часть I см. РЖХим, 1955, 41900. А. Б.

60001. Минеральные составные части масла земляного ореха. Варадан (Mineral constituents of groundnut oil. Varadan K. S. Srinivasa), Indian Pharmacist, 1955, 10, № 10, 263—264, 271 (англ.)

Осторожное озоление масла земляного ореха дает золу в кол-ве 0,05%, от веса масла. При анализе золы найдено (в вес. %): P_2O_5 55,82; Fe_2O_3 8,76; CaO 6,50; CuO 5,18; MgO 2,85 и SiO_2 1,10; остальное, вероятно, Na_2O, K_2O и хлориды. Обнаружены лишь следы сульфатов. Обращает на себя внимание относительно высокое содержание P и Cu. Подробно описаны методы анализа составных частей золы. Ю. В.

60002. Изучение масла, извлеченного из печени *Centrophorus Granulosus*. **I. Отделение сквалена, содержащегося в его неомыляемых. Рамос-Айерб е, Альби-Ромеро** (Estudio del aceite de hígado de gelve (*Centrophorus Cranulosus*) I-Separacion del escualeno contenido en su insaponificable. Ramos Ayerbe F., Albi Romero M. A.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 3, 141—143 (исп.)

Найдено, что среди углеводородов, составляющих до 90% неомыляемой фракции масла, извлеченного из печени *Centrophorus Granulosus*, преобладает сквален. Выход масла 60—75%; d^{25} 0,8682; n^{25} *D* 1,4900; иодное число 260; гидроксильное число 4; кислотное число 1,3; число омыления 29. Описаны лабор. способы извлечения сквалена из неомыляемых: дистилляцией под вакуумом и адсорбцией на окиси алюминия, смоченной петр. эфиром (т. кип. 40—50°). В. М.

60003. Исследование нейтрального сардинового жира, подвергнутого молекулярной дистилляции. Гарсиа (Desacidificación de aceite de sardina por destilación molecular. Garcia Domingo Martin), Rev. cienc. apl., 1955, 9, № 2, 130—132 (исп.)

Жир сардинки состоит из глицеридов к-т C_{14}—C_{26}, причем преобладают высокомолекулярные к-ты. Имеются как насыщ. к-ты, так и непредельные с 4,5 и даже 6 двойными связями. Степень ненасыщенности увеличивается по мере возрастания числа атомов С в кислотных радикалах. Установлено, что молекулярная дистилляция снижает содержание свободных жирных к-т с 9,5 до 0,33%. В. М.

60004. Изучение жира каракатицы. Ч. II. Строение свободных жирных кислот. Цудзино (イカ油に關する研究. 第2報. 遊離脂肪酸の組成に就て. 辻野勇), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 1, 56—59 (япон.; рез. англ.)

Найдено, что свободные жирные к-ты жира каракатицы, полученные из темного масла ранее описанным способом (см. часть 1 РЖХим, 1955, 22695), содержат 31,1% твердых и 68,9% жидких к-т. Состав жирных к-т: насыщ. к-ты C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20} и C_{22}, к-ты ряда олеиновой C_{16}, C_{18}, C_{20} и C_{22} и полиненасыщ. к-ты $C_{18}H_{30}O_2$, $C_{18}H_{28}O_2$, $C_{20}H_{32}O_2$, $C_{22}H_{36}O_2$ и $C_{22}H_{34}O_2$. Н. Л.

60005. Изучение компонентов и использования жира каракатицы. Часть. 3. Изучение сопряженных жирных кислот. Часть 4. Изучение нового глицерида — пальмитостеарина. Часть 5. Изучение низкомолекулярных жирных кислот. Такао, Томияма (柔魚 臓油の成分とその利用に就て. 第3報. 共軛二重結合不飽和脂肪酸に就て. 第4報. 柔魚内臓油の一新飽和グリセライドに就て. 第5報. 柔魚内臓油の低級脂肪酸に就て. 高尾正保, 富山新一), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 3, 244—246; № 5, 333—335; № 5, 335—337 (япон.; рез. англ.)

Часть 3. УФ-спектры поглощения исходного и рафинированного жира каракатицы, а также полученных из него метиловых эфиров, указывают на присутствие небольшого кол-ва сопряженных к-т с двумя, тремя, четырьмя и пятью двойными связями. УФ-спектр перегнанных метиловых эфиров показывает присутствие только диеновых и триеновых к-т. Найдено, что жир каракатицы содержит новую сопряженную эйкозадиеновую к-ту, полученную в виде продукта присоединения к малеиновой к-те при взаимодействии бензольного р-ра малеинового ангидрида и фракции метилового эфира к-ты C_{20}.

Часть 4. Насыщ. глицерид был получен фракционированной кристаллизацией из этилового эфира твердого жира, полученного при охлаждении ацетонового р-ра жира каракатицы. Число омыления, содержание глицерина, элементарный анализ и состав жирных к-т, полученных при омылении (миристиновая, пальмитиновая и стеариновая), указывают, что полученный глицерид является новым миристопальмитостеарином.

Часть 5. Найдено, что в жире каракатицы присутствуют каприловая, каприновая и новая *н*-октиленовая к-та. Каприловая и каприновая к-ты выделены фракционированной перегонкой и перекристаллизацией насыщ. к-т, полученных из не растворимых в воде Ва-солей, приготовленных из 360 *г* этиловых эфиров низкомолекулярных жирных к-т, полученных факционированной перегонкой 1100 *кг* этиловых эфиров из жира каракатицы. Новая *н*-октиленовая к-та выделена фракционированной перегонкой ненасыщ. жирных к-т, полученных из водорастворимых Ва-солей. Ее свойства и строение продукта гидрогенизации (каприловая к-та) указывают, что это *н*-октиленовая к-та. Н. Л.

60006. Изучение возможностей использования жиров печени глубокогодных акул. III. Определение количества сквалена в углегодородах. Хигаси, Канэко, Сугии (深海産鮫類肝油の利用に關する研究. III. 炭化水素中の Squalene 量の算出について. 東秀雄, 金子德五郎, 杉井麒三郎), 日本水產學會誌, Ниппон суйсан гаккайси, Bull. Japan, Soc. Scient. Fisheries, 1953, 18, № 9, 31—47 (япон.; рез. англ.); исправление опечаток № 12, 88—89 (англ.)

Показано, что ИЧ сквалена уменьшаются с уменьшением избытка галоида, взятого при их определении. ИЧ, более близкие к теоретическим, получены методом Вийса при продолжительности р-ции 1 час и избытке галоида ≥ 50%. Метод подсчета содержания сквалена в углеводородах по коэфф. рефракции или уд. весу не дал удовлетворительных результатов. Часть 2 См. РЖХим, 1956, 14649. Г. М.

60007. Получение животного жира. Францке (Die Gewinnung von Landtierfetten. Franzke C l.), Dtsh. Milch.-Fett-Fleisch-Fisch Z., 1953, 5, № 12, 327 (нем.)

Описание мокрого способа вытопки жира и экстракции жира из свинины. См. РЖХим, 1954, 38873. А. Е.

60008. Копытное масло. Змамолова (Paznehtní olej. Zlámolová Jarmila), Průmysl potravin, 1954, 5, № 1, 2—4 (чеш.)

Описано получение, свойства и применение. Л. П.

60009. Обнаружение фальсификации жиров. Брайант, Бигс (The detection of substitute fats in dairy products. Bryant L. R., Biggs D. A.), Canad Dairy and Ice Cream J., 1953, 32, № 9, 27—29, 56—57, 62 (англ.)

60010. Устойчивость и прогоркание. Дьюган (Stability and rancidity. Dugan LeRoy, Jr), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 11, 605—609 (англ.)

Описаны различные методы определения степени окислительного прогоркания жиров и жирсодержащих пищевых продуктов (метод активного кислорода, определение перекисного числа, р-ция с тиобарбитуровой к-той, ИК-спектроскопия, полярографич. метод и др.). Библ. 30 назв. Н. Л.

60011. Самоокисление и антиокислители жиров. Поласек (Autossidazione ed antiossidanti dei grassi. Polasek G.), Boll. chim. farmac., 1955, 94. № 3, 99—106 (итал.)

Обзор данных о самоокисляемости масел и жиров и существующих теорий, объясняющих это явление. Природные и синтетич. антиокислители. Библ. 34 назв. Л. М.

60012. Антиоксиданты в жирах и маслах. Часть 2. Испытание устойчивости жиров и масел, содержащих антиоксиданты, по методу Свифта. Часть 3. Простейшие методы определения противоокислителей. Венгер (Antioxydantien in Fetten und Ölen. Zweiter Teil. Prüfung von Fetten und Ölen mit dem Swift-Stabilitätstest auf Antioxydantien. Dritter Teil.

Einfache Nachweismethoden für Antioxydantien. W e n g e r F), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, 45, № 5, 364—383; 383—388 (нем.; рез. англ., франц.)

Часть 2. Обсуждается метод Свифта и описан прибор для ускоренного определения устойчивости жиров и масел к окислению. Испытывалась устойчивость свиного жира с 0,005% и 0,01% пропилгаллата и масло земляного ореха с 0,01% нордигидрогуаретовой к-ты, 0,01% пропилгаллата и 0,01% октилгаллата. Представлена графич. зависимость скорости окисления от скорости пропускания кислорода и воздуха для свиного жира, содержащего и не содержащего противоокислители. Скорость окисления при повышении т-ры с 97,7° (стандартные условия опыта Свифта) до 115° увеличивается в 3,7 раза. Рекомендуется проводить опыты по испытанию противоокислителей в жирах и маслах при 115°.

Часть 3. Описано применение для определения противоокислителей в жирах и маслах р-ции различных противоокислителей с роданидом железа, р-ции на бутилоксианизол с 2,6-дихлорхинонхлорамидом и р-ции на галлаты с конц. аммиаком. Библ. 14 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 50760. А. В.

60013. **Влияние солнечного света на смесь растительных масел и пигментов. Л и** (Effect of sunlight on mixtures of vegetable oils and pigments. L e e F r a n k A.), Nature, 1955, 176, № 4479, 463—464 (англ.)

Изучалось влияние хлорофилла, каротина и их смеси на образование перекисей при часовом облучении масел светом ртутной лампы. Опыты проводились на экстракционном и прессовом маслах сладкого миндаля и подобным же образом полученных маслах бразильского ореха. Установлено, что в присутствии каротина окисление масел ускоряется, но незначительно, а в присутствии хлорофилла очень сильно (в несколько раз). Ускорение окисления сказывается в различной степени на экстракционных и прессовых маслах. Н. С.

60014. **Хранение жиров и мыльной стружки. С м и т** (Storage of fats and soap chips. S m i t h P a u l I.), Amer. Perfumer. and Essent. Oil. Rev., 1955, 65, № 5, 42, 74 (англ.)

Для предохранения от коррозии емкостей, предназначенных для хранения жирных к-т, рекомендуют резервуары из монельметалла или стальные с никелевым покрытием. Жирные к-ты, служащие сырьем для мыльной стружки, крема и др., хранят в эмалированных или футерованных стеклом резервуарах. Более дешевыми хранилищами служат железные резервуары, покрытые синтетич. смолами, напр., пленкой хлорированной резины толщиной 0,02 *см*. Н. С.

60015. **Частичное гидрирование ненасыщенных кислот на скелетном Ni при обычных температуре и давлении. Б х а д у р и, Ш а х а, Г о с в а м и** (Partial hydrogenation of unsaturated acids by Raney nickel at ordinary temperature and pressure. B h a d u r i P. N., S a h a A. N., C o s w a m i M. N.), Sci. and Culture, 1955, 20, № 12, 605—606 (англ.)

Олеиновая (I) и линолевая (II) к-ты в виде их солей частично гидрируются при обычных т-ре и давлении в присутствии скелетного Ni. К-ту и катализатор добавляют к р-ру NaOH и пропускают слабый ток H_2. При гидрировании 95—100 *г* I в присутствии 15 *г* NaOH и 45—6 ч. катализатора ИЧ снижается за 2—3 час. до 47,2—21,1. При гидрировании II (75 *г*) в присутствии 13,5 *г* NaOH и 4—5 *г* катализатора ИЧ за 4,5—8 час. снижается до 140,9—127,1. В. Ч.

60016. **Разделение синтетических жирных кислот нормального строения и изокислот. М а н ь к о в с к а я Н. К.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 8, 25—28

Жирные к-ты, полученные окислением смеси нефтяных и смоляных парафинов, содержат 30—35% изокислот, не образующих кристаллич. комплекса с мочевиной. В дистилл. жирных к-тах фракции C_{1-21} содержится 31% изокислот, обладающих мазеобразной консистенцией, неприятным запахом и имеющих в своем составе в 1,6 раза больше метильных групп, чем нормальные к-ты того же мол. веса. Кристаллизацией с механич. перемешиванием при медленном снижении т-ры по 2° в час. с +60 до +28° и последующим прессованием можно разделить неочищ. жирные к-ты на две фракции: твердую — обогащенную нормальными жирными к-тами, и жидкую — обогащенную низкомолекулярными и изокислотами всех мол. весов. Из 2-й фракции перегонкой можно выделить высококонцентрированные более высокомолекулярные изокислоты. Г. М.

60017. **Полиморфизм глицеридов; применение дифракции X-лучей. Л а т т о н** (The polymorphism of glycerides — an application of X-ray diffraction. L u t t o n E. S), J. Soc. Cosmetics Chemists, 1955, 6, № 1, 26—34 (англ.)

Результаты применения дилатометрии для изучения полиморфизма моно-, ди- и триглицеридов насыщ. жирных к-т. Даны краткое описание дилатометра, дилатограммы насыщ. триглицеридов, микрофотографии полиморфных модификаций их. И. В.

60018. **Рисовое масло. X. Разделение жирных кислот рисового масла при помощи комплекса с мочевиной 4. Разделение олеиновой и линолевой кислот. С а к у р а и** (米糠油に關する研究. 第10報. 尿素附加物による米糠油脂肪酸の分離 その 4. オレイン酸, リノール酸の分離について. 櫻井洸), 工業化學雜誌, Kōrē kagaku дзасси, J. Chem. Soc., Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 2, 118—120 (япон.)

Жирные к-ты (ЖК), выделенные из рисового масла после отгонки пальмитиновой к-ты, подвергались осаждению с мочевиной (I). Получены комплексы при 25°: а) в гетерогенной среде ЖК — водн. р-р I; б) бензольный р-р ЖК — водн. р-р I; в) в гомог. среде с CH_3OH в качестве р-рителя. Выход ЖК из комплекса в присутствии CH_3OH несколько уменьшается. Стеариновая, олеиновая, линолевая и линоленовая к-ты распределялись следующим образом (в %): в исходном образце — 1,4; 54,9; 44,37; 0,15; в комплексе с I — 3,20; 93,08; 7,31; 0; и в маточнике — 0; 23,94; 75,80; 0,26. Н. С.

60019. **Идентификация жиров фракционированием с мочевиной. Ш а й п** (Identification of fats by urea fractionation. S h i p e W. F.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 1, 156—165 (англ.)

Предложен новый метод определения состава жирных к-т (ЖК) в различных жирах, основанный на фракционировании ЖК с мочевиной (I). Характеристика фракций осуществлена измерением n_D^{50}. Исследования проводились с кокосовым, соевым, хлопковым и другими маслами (натуральными и гидрированными), коровьим маслом и рядом фальсифицированных жиров. Выделенные ЖК осаждались 10 и 20%-ным р-рами I в CH_3OH. Предложен расчет состава фракций и анализируемых жиров в целом. Указано, что этот метод, дополненный определением общего кол-ва ЖК, позволит определять степень фальсификации натуральных жиров. Н. С.

60020. **Определение паратиона в оливковом масле. Р а м у ш, К а р в а л ь ю, Л о р д и ш - Н е т у, К а б а с у** (Détermination du parathion dans l'huile d'olive. R a m o s V i r g i l i o P., C a r v a l h o I d a d e, L o u r d e s N e t o M., C a b a ç o E m a), Oléagineux, 1955, 10, № 7, 509—511 (франц.)

Паратион (тиофосфат O-*n*-нитрофенил-O-O-диэтил) (I) применяется в качестве инсектицида для борьбы с

вредителями оливкового дерева (*Dacus oleae*). I чрезвычайно токсичен для человека и, проникая через эпикарпий в плоды оливкового дерева, может сделать оливковое масло непригодным для пищи. Определение I производили по способу Авереля и Норисса (Averell P. R., Norris M. V., Analit. Chem., 1948, 20, 753), состоящему из трех этапов: 1) восстановление I порошком цинка в аминопроизводное (II); 2) диазотирование II при помощи $NaNO_2$ и удаление избытка нитрита с последующим образованием красной окраски при добавлении дихлор-N-(1-нафтил)-этилендиамина; 3) спектрофотометрирование (при 55$m\mu$) или фотоколориметрирование получившейся окраски. Результаты анализа оливкового масла недостаточно точны и поэтому предлагается применять поправочный коэфф., равный 25%, на который следует увеличивать найденные величины. А. Г.

60021. Хроматография на бумаге жиров. XVII. Разделение ненасыщенных жирных кислот. Кауфман, Нич (Die Papier-Chromatographie auf dem Fettgebiet XVII: Trennung ungesättigter Fettsäuren. Kaufmann H. P., Nitsch W. H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 7, 473—474 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано разделение ненасыщ. жирных к-т, содержащих одинаковое число атомов С, но имеющих различную степень насыщения, методом хроматографии на бумаге. В качестве неподвижной фазы употребляется углеводород с т. кип. 190—220°/760 *мм*, полученный при фракционировании керосина. Подвижной фазой служила 90%- или 70%-ная лед. CH_3COOH, насыщ. углеводородом при 20°. Для идентификации к-т применялся ацетат меди и калийферроцианид. Т-ра опыта 20—21°. Величины R_f (в 90%-ной лед. CH_3COOH) равны для к-ты брассидиновой 0,12; эруковой 0,13; элаидиновой 0,22; олеиновой 0,23; 9,11-линолевой 0,32; 9,12-линолевой 0,36; Δ-10,11-ундеценовой («ундециленовая») 0,70; Δ-9,10-ундециновая («ундеколевая») 0,83. Олеиновая и линолевая к-ты разделяются хорошо. *Цис-транс*—изомеры (олеиновая — элаидиновая и эруковая — брассидиновая к-ты) в данных условиях опыта не разделяются. Также не разделяются структурные изомеры двух линолевых к-т. Проверено влияние конц-ий CH_3COOH на разделение к-т. Приведены величины R_f для к-т, полученные при применении 70%- и 80%-ной CH_3COOH; ундекановой 0,29 и 0,44; Δ-10, 11-ундеценовой 0,42 и 0,60; Δ-9,10-ундециновой 0,69 и 0,79, соответственно. Часть XVI см. РЖХим, 1956, 41600. Т. Р.

60022. Новые адсорбенты, способы обогащения и очистки жидкостей и растворов веществ. Энельт (Neuzeitliche Adsorptionsmittel und Verfahren zur Aufbereitung und Raffination von Flüssigkeiten und gelösten Stoffen. Aehnelt W.), Chemiker-Ztg, 1954, 79, № 22, 766—769 (нем.)

Обзор адсорбентов, применяемых для рафинации растительных масел, жирных к-т, углеводородов. Библ. 42 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 42008. А. С.

60023. Осветление растительных масел. Стерлин Б. Я., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 105—113

Возможность и степень эффективности отбелки нейтрализованных хлопковых масел изучались в лабор. и заводских условиях с различными адсорбентами и с маслами, полученными по разным технологич. схемам. Показано, что лучший эффект осветления дает асканит, затем гумбрин и зикеевский трепел. При этом отбелка 1% гумбрина дает лучший эффект при 80—100°, чем при более низких т-рах. Отбелка форпрессового масла дает лучший эффект (снижение с 26,2 красных до 7,5 ед.), чем отбелка нейтрализованного экстракционного масла. Показано, что продукты соединения госсипола с фосфатидами, встречающиеся среди производных госсипола и придающие маслу бурую окраску, удаляются при отбеливании даже из наиболее трудно рафинируемых масел. При отбелке удаляются, главным образом пигменты, обусловливающие поглощение в сине-зеленой части спектра в области 4000—4900 А. Труднее всего удаляются продукты изменения самого госсипола, образующиеся в основном при воздействии высоких т-р. Показано, что цветность масла повышается при длительном хранении его вследствие превращения красящих в-в в другие формы с более темной окраской. Опыты рафинации рапсового масла по различным схемам показали, что удаление красящих в-в возможно не только при сернокислотной обработке масла, но и при нейтр-ции щелочью с последующей обработкой активированными отбельными землями, причем значительный эффект осветления достигается при отбелке 2% кембрийской глины. Г. Ф.

60024. О потерях жиров в процессе дезодорации. Левит М. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 8, 14—15

При дезодорации жиров водяным паром наблюдаются потери жировых в-в. Для хлопкового масла они составляют 0,14% (в том числе 0,09% — возвратные потери). Потери, происходящие за счет отгонки свободных жирных к-т, присутствующих в жире и образующихся в кол-ве 0,03% при нагреве жира в глубоком вакууме, составляют 20—30% от общей суммы потерь (потери жирных к-т хлопкового масла на 1 *кг* вводимого жира при 210°/754 *мм* равны 0,008 *кг*, а при 238° в три раза больше). Потери глицеридов увеличиваются при высокой т-ре (в 2 раза на каждые 28°) и с увеличением вакуума (при 210° и 735 *мм* теряется 0,018 *кг* триглицеридов, а при 750 *мм* — вдвое больше). Потери жира за счет уноса паром понижают отбойниками, помещенными в дезодоратор, и ловушками и сепараторами центробежного типа на паровой линии. Г. М.

60025. Опыты получения и технологической оценки комбинированных (растительно-животных) жиров. Рутковский (Próby otrzymania i oceny wartości technologicznej tłuszczów mieszanych roślinno-zwierzecych. Rutkowski A.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 3, 87—89 (польск.)

Были произведены сравнительные опыты по применению для пекарных целей (главным образом, для жарки пончиков) комбинированных жиров, в состав которых входил в разной пропорции говяжий жир и рапсовое масло и частично также свиное сало (смальц) с технологич. оценкой этих жиров. Результаты опытов показали, что из смеси рафинированного рапсового масла и говяжьего жира получаются хорошие комбинированные жиры, причем, в случае применения говяжьего жира в кол-ве ~60%, получается кухонный жир, по своим свойствам близкий к свиному салу. При составлении смеси следует руководствоваться т-рой плавления входящих в нее твердых жиров. Произ-во комбинированных жиров увеличивает возможности использования говяжьего жира для пищевых целей, а вместе с тем и общее кол-во кухонных жиров. Л. Ш.

60026. Ускоренное испытание стабильности витамина А в маслах и жирах при комнатной температуре с помощью увеличения поверхности. Спрейт (Accelerated stability test for vitamin A in oils and fats by means of surface-enlarging at room temperature. Spruyt J. P.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 197—200 (англ.)

Предложен новый быстрый метод определения стабильности витамина А в масле и жире в условиях, аналогичных условиям хранения (т-ра 20°, отсутствие света). Ускорение испытания достигается увеличением поверх-

ности анализируемого образца нанесением на нейтр. носитель. Взвешивают масло (~0,0625 *г*) в чашку Петри или в случае низкого содержания витамина в конич. колбу (высота ~ 8 *см*, диаметр дна ~4,2 *см*), растворяют масло в очищ. безводн. петр. эфире (40—60°) и добавляют 4 *г* стеклянных бус (диам. ~1,8—2,25 *мм*), промытых последовательно петр. эфиром, спирт. щелочью, дистилл. водой, конц. HCl и снова дистилл. водой. Удаляют эфир при 20° струей CO_2, затем воздуха в течение 1 мин. и помещают чашку в термостат при 20°. Через определенные промежутки времени анализируют образцы на содержание витамина А. Г. М.

60027. **О быстром способе определения влаги в эмульсиях, а также в мазе- и пастообразных или очень вязких смесях с помощью простого вакуум-сушильного прибора и специального приемника для взвешивания. Пурр** (Über ein Schnellverfahren zur Wasserbestimmung in Emulsionen sowie in salben- und pastenförmigen oder sehr zähflüssigen Stoffgemischen mit Hilfe eines einfachen Vakuum-Trockengerätes und dem Planwägeglas. Purr A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, **56**, № 12, 1006—1010 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается влияние различных факторов на точность определения влаги в пастообразных и подобных пищевых продуктах и условия, которые нужно создать, чтобы определение было более точным. Описаны вакуум-сушильный прибор со спец. приемником для высушиваемого в-ва и методика определения влажности в этом приборе. Приведены сравнительные данные по определению влажности некоторых пищевых продуктов в описанном приборе и обычным стандартным методом. Указывается, что описанный метод имеет ряд преимуществ: получаемое значение влажности материала не зависит от относительной влажности воздуха, высушивание ведется при невысокой т-ре и в высушиваемом материале не происходит процессов, сопровождающихся выделением влаги и др. Обсуждаются возможности применения прибора. Н. З.

60028. **Энциклопедия восков. III/2. Обзор и выбор методов исследования восков. Ивановский** (Wachs-Enzyklopädie. III/2: Übersicht und Auswahl der Verfahren zur Untersuchung der Wachse. Ivanovszky L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 10, 299—300, № 11, 337—340, № 12, 360—363 (нем.)

Обосновывается необходимость выбора из многочисленных применяемых и описанных методов исследования и оценки восков (В) наиболее точных методов, позволяющих характеризовать В по их наиболее существенным признакам. Дан перечень всех применяемых методов исследования и оценки В и готовой продукции (органолептич. методы, методы определения термич., механич., оптич., электрич., коллоидно-физич. свойств В, растворимости, способности удерживать р-ритель, величины и строения молекул и обусловленных этим свойств В). Перечислены хим. свойства В, общие, хим. и физ.-хим. методы их исследования и анализа, а также спец. испытания В и готовой продукции, применяемые для оценки их качества и пригодности для различных целей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 14661. Н. З.

60029. **Воски. Шаррен** (Quelques mots sur les cires. Charrin V.), Peintures pigments vernis, 1955, **31**, № 8, 703—704 (франц.)

Дана характеристика восков, известных в настоящее время, и их классификация. Воски делятся на 5 основных групп: животные, растительные, минеральные, нефтяные, синтетические. Приведено описание характерных свойств основных представителей каждой группы. Н. А.

60030. **Шерстяной жир и ланолин. Валле** (Suintine et lanoline. Vallée J.), Teintex, 1955, **20**, № 9, 681—682, 685, 687—688, 691, 693—694, 697, 699—700 (франц.)

Методы извлечения шерстяного жира из шерсти (непосредственная экстракция жира р-рителями из шерсти, экстракция из промывных вод, разложение промывных вод к-той и отделение шерстяного жира на фильтрпрессах и др.). Методы комплексной переработки шерстяного жира с выделением жирных к-т и жирных спиртов. Области применения ланолина. Библ. 135 назв. Ф. Н.

60031. **Плавающие мыла. Уэлс** (Floating soaps. Wells F. V.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 9, 41—44, 130 (англ.)

Плавающие мыла могут быть приготовлены несколькими способами. Для понижения уд. веса в горячее мыло вводят воздух или другие газы. Смешивают горячее мыло с бикарбонатом натрия, который, переходя в карбонат, выделяет углекислый газ, или же вводят перекисные соединения, которые выделяют кислород. Рекомендуют также к жидкому мылу, имеющему свободную щелочь, добавлять цинковую пыль или порошкообразный алюминий, которые при взаимодействии со щелочью выделяют водород. По стандарту США плавающее мыло должно содержать $\geqslant 62\%$ жирных к-т, свободной едкой щелочи $\leqslant 0,1\%$, не растворимых в спирте в-в $\leqslant 2\%$. Ф. Н.

60032. **Развитие мыловаренной промышленности. Палмейсон** (Developments in soapmaking. Palmason E. H.), Chemistry and Industry, 1955, № 26, 722—726 (англ.)

Краткая история развития мыловарения. Краткий обзор современных методов непрерывной варки, охлаждения и механич. обработки мыла. Рассмотрены: а) Кросфилдская система; б) Процесс Монсавон; в) метод Шарплесс; г) омыление под высоким давлением; д) непрерывное охлаждение по методу «Меканико модерн». Ф. Н.

60033. **Обеспечение прозрачности жидкого мыла. Смит** (Insuring clarity in liquid soaps. Smith Paul I.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, 66, № 3, 55—56 (англ.)

Рассмотрены причины помутнения жидкого мыла. Указано на необходимость задержки гидролиза. Рекомендовано хранить мыло в течение 36—48 час. при снижении т-ры от 15 до 0°. Перечислены в-ва, помогающие фильтровать мыло. Г. М.

60034. **Прозрачные мыла. Часть 2. Уэлс** (Transparent soaps. Part II. Wells F. V.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 7, 43—46, 114 (англ.)

Прозрачные мыла, в состав которых входит спирт и сахар. Основные требования к этому виду мыл; значение ввода сахара; рецептуры; описание наиболее часто применяемого полугорячего способа варки прозрачных мыл. А. Я.

60035. **О качестве метасиликата. Кристоф** (Was muß man beim Gebrauch des heute viel verwendeten Metasilikates beachten? Christoph H.), Wäscherei-techn. und- chem., 1955, № 9, 629—630, 633 (нем.)

Строение и свойства продажных силикатов натрия и их колл. р-ров, способы их получения. Условия хранения. А. Я.

60036. **Двухванный способ стирки. Кристоф** (Ein Zwei-Laugen-Verfahren. Christoph H.), Wäscherei. Techn. und.-Chem., 1956, № 1, 10, 12, 14 (нем.)

Наличие современных моющих средств и активных наполнителей позволяет перейти от трехванного на двухванный способ стирки. Не рекомендуется применять синтетич. моющие средства совместно с мылом. Переход на двухванный способ стирки сокращает

время стирки, сохраняет прочность ткани. Приведены условия стирки. Ф. Н.

60037. **Определение свойств синтетических моющих средств. Гомес-Эррера** (Los detergentes sintéticos en la práctica. Su valoracion y análisis. G o m e z H e r r e r a C.), Grasas y aceites, 1955, 6, № 3, 144—149 (исп.)

Обзор способов определения физ.-хим. свойств синтетич. моющих средств, качеств и колич. анализа последних и, особенно, методов оценки их моющей способности. Библ. 54 назв. В. М.

60038. **Свойства поверхностноактивных веществ. Хилфер** (Surfactant properties. H i l f e r H a r r y), Drug and Cosm. Ind., 1955, **76**, № 6, 761, 866—867 (англ.)

60039. **Способы обезжиривания стекла моющими и очищающими средствами. Баумгартнер** (Das Glas-Entfettungsvermögen von Wasch- und Reinigungsmitteln. B a u m g a r t n e r R a y m o n d), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1953, **79**, № 23, 597—599 (нем.)

Описан способ обезжиривания стекла моющими и очищающими средствами ($NaOH$, NH_4OH, Na_2CO_3, Na_2B_4O- и Na_2SO_4). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 31030. С. К.

60040. **Исследования очищающей способности синтетических поверхностноактивных веществ. 2 часть. Штюпель** (Untersuchungen über das Schmutztragevermögen der synthetischen waschaktiven Substanzen. 2 Teil. S t ü p e l H.), Fette und Seifen, 1953, 55, № 9, 583—590 (нем.)

Исследована на лабор. установке очищающая и моющая способность различных синтетич. поверхностноактивных в-в и их смесей. Результаты исследований представлены графически. Метод очистки текстиля испытан в барабанной стиральной машине для 10 *кг* сухого белья. Моющий эффект определяют так же, как и при лабор. исследованиях. Степень очистки 96%. Часть 1. см. РЖХим, 1955, 25182. С. К.

60041. **Оценка моющей способности. Мак-Кейб** (Rating detergent performance. M c C a b e E s t h e r M.), Soap and Chem. Specialties, 1954, **30**, № 12, 44—47, 81 (англ.)

Обзор методов оценки. Отсутствие стандартного метода, противоречивость результатов оценки различными методами при различных условиях. Принятые в США лабор приборы для опытных стирок: лаундерометр, терг-о-тометр и детер-метр. Результаты испытаний с помощью лабор. приборов (лаундерометра, и др.) и обычных стиральных машин цилиндрич. формы. А. Я.

60042. **Оценка моющего действия по устойчивости пены при мытье тарелок. Зегессер, Штюпель** (Der Teller-Schaumtest als Gebrauchswertbestimmung des Abwascheffektes. S e g e s s e r A. v., S t ü p e l H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 26, 686—689 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На стеклянные пластинки (140 × 190 *мм*) наносят пипеткой точно 1,8 *г* свиного жира (титр 31 ± 1°) и оставляют их на ночь. Вспенивают р-р моющего средства и погружают под слой пены испытуемую пластинку, смывая жир легким трением рукой. Испытание прекращают при исчезновении пены и выделении капелек жира на поверхности р-ра. Кол-во вымытых пластинок является критерием качества моющего средства. Отмечается хорошая воспроизводимость и точность метода. При испытании различных продуктов оказалось, что лучшей моющей способностью обладают вторичные алкилсульфаты, затем идут алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты и продукты конденсации окиси этилена. Ф. Н.

60043 П. **Процесс превращения рицинолевой кислоты касторового масла** (Procédé pour extraire l'acide ricinoléique de l'huile de ricin) [Rütgerswerks Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1080213, 7.12.54 [Oléagineux, 1955, **10**, № 4, 299 (франц.)]

Касторовое масло нагревают до 200—300° (предпочтительно до 250—270°) в присутствии катализатора дегидратации и по возможности в атмосфере инертного газа, напр. CO_2. В качестве катализатора можно применить кремнезем, алюминий, силикат алюминия, активированный уголь и др. При такой обработке получается масло со значительным кол-вом конъюгированных двойных связей, обладающее высыхающей способностью. Г. Ф.

60044 П. **Гидрогенизация масла** (Hydrogenating oil) [Unilever Ltd]. Австрал. пат. 162092, 7.04.55

Контролем при гидрогенизации животных жиров и растительных масел или к-т, выделенных из них, может служить изменение диэлектрич. постоянной гидрогенизируемого материала. При выполнении измерений необходимо принимать в расчет температурные колебания. Н. С.

60045 П. **Производство маргарина. Вильсон, Окли, Рорк** (Manufacture of margarine. W i l s o n A r t h u r D., O a k l e y H e n r y B., R o u r k e J o h n) [Lever Brothers and Unilever Ltd]. Канад. пат. 503153, 25.05.54

Способ получения маргарина состоит в том, что жидкие жиры смешивают с водн. компонентами и полученную смесь непрерывным потоком пропускают через аппарат, в котором она одновременно быстро охлаждается и перемешивается. До поступления в аппарат проводится предварительное охлаждение и перемешивание жиров для равномерного распределения по всей массе значительной части высокоплавких глицеридов. Т-ра жиров после кристаллизации 23—34°. Для охлаждения может быть использована частичная рециркуляция охлажденной в аппарате эмульсии. После выхода из аппарата продукт до полного его затвердевания гомогенизируется путем пропуска через ряд сит. А. Я.

60046 П. **Воски для восковых паст** (Waxes for wax pastes) [Ruhrchemie Akt.-Ges.]. Австрал. пат. 163744, 14.07.55

Указанные воски, на которые не влияет изменение т-ры, готовят из смеси парафина и к-т типа восковых, т. е. содержащих 25—30 атомов С, причем эти к-ты должны быть частично нейтрализованы негашеной известью. К-ты получают хлорированием парафина с последующими дегидрохлорированием, каталитич. присоединением водяного газа, гидрогенизацией и обработкой щелочью при 350°. Г. М.

60047 П. **Алкилбензолсульфонатные детергенты, содержащие соли гуанидина. Вайталис** (Alkylbenzenesulfonate detergents containing guanidine salts. V i t a l i s E m i l A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508980, 11.01.55

Патентуется детергент, содержащий смесь из 28—50 вес.% алкилбензолсульфоната или алкилтолуолсульфоната, алкильный радикал которых содержит 10—16 атомов С, и 2—50% карбоната или другой водорастворимой соли гуанидина. Г. М.

60048 П. **Химические процессы. Ротрок** (Chemical processes. R o t h r o c k J o h n W.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 506827, 26.10.54

Патентуется метод выделения из растений, содержащих сапонин, сапогенина (из растения класса *Liliflorae*) и диосгенина (из корней растений рода *Dioscorea*) экстракцией сапонина водой и гидролизом полученного р-ра 2 *M* HCl или другой не окисляющей минер. к-той. Диосгенин может быть также выделен из растений экстракцией петр. эфиром с последующей кристаллизацией и выделением кристаллов. Г. М.

60049 П. **Поверхностноактивная смесь с улучшенной способностью пенообразования** (Oberflächenak-

tives Gemisch mit verbessertem Schaumbildungsvermögen) [N. V. De Bataafsche Petroleum]. Швейц. пат. 306349, 16.06.55 [Chimia, 1955, 9, № 8, 194 (нем.)]

Предлагаемая смесь содержит водорастворимую поверхностноактивную соль органич. к-ты и соединение, в молекуле которого находится гидрофобный остаток, содержащий 8—18 атомов С, группу —NR—CO— и группу $=SO_2$, непосредственно связанную с двумя атомами С. R представляет собой атом Н или углеводородный радикал. Б. Э.

60050 П. **Эмульгирующие средства и растворимые масла, содержащие эти эмульгирующие средства. Митчелл, Тейт** (Emulgiermittel und lösliche, diese Emulgiermittel enthaltende Öle. Mitchell Reginald Gordon, Tait Harold Cecil) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 904412, 18.12.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7944 (нем.)]

Эмульгирующие средства состоят из смеси одной или нескольких солей сложных эфиров серной к-ты и вторичных алифатич. спиртов, которые содержат ⩾8 атомов С в молекуле, одной или нескольких нафтеновых к-т или таллового масла или жирных к-т с ⩾8 атомами С в молекуле, одной или более щел. или аммониевых солей нафтеновых к-т или таллового масла или подобных жирных к-т с агентом, способствующим растворению, который обладает растворимостью, лежащей между полной водорастворимостью и жирорастворимостью, напр., с метилциклогексанолом, крезолами или спиртами или сложными эфирами с 6—8 атомами С в молекуле. Кроме того, к ним могут добавляться легкое минер. смазочное масло, ароматич. р-ритель, легкий дистиллат нефти, гидрированный р-ритель или хлорированный углеводород — в качестве масляного компонента, в кол-ве 70—90% от общего объема. Масляная фаза может содержать инсектицидные или фунгицидные соединения. Такие смеси легко диспергируются в воде, образуя эмульсии типа «масло в воде». Эмульсии стойки в отношении жесткой воды, к-т и т-ры и не вызывают коррозии металлов. Таким образом получают эффективные очищающие и обезжиривающие средства и эмульсии, служащие в качестве масел для резки, промывки, жировки кожи, дезинфекционных средств, текстильных масел и инсектицидов. А. Я.

См. также: 57936—57941, 57959, 58197, 58198, 58505, 59255, 59313, 59314, 59493, 59494, 59496-59498, 59535, 59604, 17400Бх.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

60051. **Окрашивание глюкозных сиропов (паток) в процессе их нагревания. Дешрейдер, Мас** (Sur la coloration des sirops de glucose commerciaux chauffés. Deschreider A. R., Maes E.), Rev. ferment. et inds. aliment., 1954, 9, № 1, 37—38 (франц.)

Даны 5 графиков. См. РЖХим, 1955, 13014. М. Г.

60052. **Новое в области непрерывного гидролиза крахмала, очистки и выпаривания сока. Кройер** (Weitere Erfahrungen auf dem Gebiet der kontinuierlichen Stärkekonvertierung, der Saftreinigung und Verdampfung. Krøyer Karl), Stärke, 1955, **7**, № 10, 257—260 (нем.; рез. англ.)

Описаны усовершенствования, внесенные в конструкцию непрерывнодействующего осахаривателя и нейтрализатора для произ-ва кристаллич. глюкозы.

Процесс необходимо вести при более высоких кислотности и т-ре, но с менее плотным крахмальным молоком и длительнее, чем при выработке патоки. Не изменяя основного принципа устройства аппарата, автор добился нужных результатов путем удлинения трубчатой реакционной зоны его. Приведены 2 схемы нового типа осахаривателя, приспособленного для получения как паточных, так и глюкозных гидролизатов или одновременно тех и других; в последнем случае вводится дополнительный конвертер. При выработке глюкозы получается гидрол с меньшим содержанием NaCl. При содержании редуцирующих в-в в сиропе ~90% возможна переработка 40%-ного крахмального молока, что позволяет сократить дозировку HCl и кол-во выпариваемой воды. Дополнительно к непрерывной станции гидролиза крахмала разработаны метод и аппаратура для непрерывной дозировки в глюкозный сироп активированного угля и других осветителей; дана схема такой 2-ступенчатой установки и описан принцип ее работы; уголь подается непрерывно в строгом соотношении и тщательно контактируется с сиропом в трубчатом змеевике в течение ~20 мин. Процесс ведется при высокой т-ре и активность угля используется нацело. На этой установке можно регулировать и pH сиропа путем добавки к-ты или щелочи. При получении сиропа 50° Бр. промежуточное его выпаривание исключается и окончательное сгущение возможно производить на непрерывнодействующем вакуум-аппарате. По новому методу качество глюкозы и выход повышаются. Н. Б.

60053. **Изучение метода определения редуцирующих сахаров II. Критика метода Блума-Рустеда, усовершенствовавшего метод Лейне-Эйнона I. Мацуо, Мацуи** (還元糖の定量 (第 2 報). Lane 法を改良した Blom-Rosted 法の檢討. 松尾義之, 松井治二郎), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1953, **31**, № 3, 109—111 (япон.; рез. англ.)

Усовершенствуя метод Лейне-Эйнона, Блум и Рустед рекомендовали добавление при титровании $K_4Fe(CN)_6$, что облегчает наблюдение конца р-ции и повышает точность анализа, но не дали таблицы для пересчета кол-ва сахаров, соответствующей предложенному варианту определения. Авторы статьи на основании эксперим. данных составили таблицу, по которой можно находить процентное содержание глюкозы в анализируемых объектах. В. Г.

60054. **Хранение сахарной свеклы. Дидль** (Konservimi i panxhar shegerit. Didl Puilumb), Teknika, 1954, **1**, № 5, 9—10 (алб.)

60055. **Борьба с потерями сахара в процессе производства. Призрени** (Lufta kundra humbjeve te sheqerit në proces detyrë e rëndësishme. Prizreni Shagir), Teknika, 1954, **1**, № 6, 11—12 (алб.)

60056. **Устройство Шумахера для фильтрации сока 2-й сатурации.**— (Procédé Schumacher pour la filtration des jus de sucrerie de 2-éme carbonatation.—), Sucrerie franç., 1955, **96**, № 1, 4—5 (франц.)

Описание фильтра, на особые фильтрующие пластины которого нанесен слой диатомита. И. К.

60057. **Применение центрифуг Эшер-Висс для фуговки утфеля А на тростниково-сахарном заводе. Стоб** (Performance of the escher wyss centrifugal on A-massecuites in Mauritius. Staub Serge), Internat. Sugar J., 1954, **56**, № 663, 72—73 (англ.)

Непрерывно действующая центрифуга Эшер-Висс пульсирующего типа выпустила за сезон 3500 *т* сахара; утфель, подвергавшийся фуговке имел 96,9% сухих в-в, доброкачественность (Дб) 71,1 и т-ру 62°; расход воды на промывку составил 2,7 *л* в мин. или 40 *кг* на 1 *т* выпускаемого сахара. Часовая производительность центрифуги составила 11,2 *т* утфеля или 4,2 *т* товарного сахара с поляризацией 98,5% и влажностью 0,7%. Установлено, что непрерывная центрифуга, по сравнению с обычной, дает меньший выход отфуго-

ванного сахара и, кроме того, сахар содержит 1% слипшихся комочков, подлежащих удалению из готовой продукции, а кристаллы сахара, как показал ситовый анализ, имеют меньший размер. Механич. перебоев в работе центрифуги не наблюдалось. Г. Б.

60058. Действие бентонита на сок сахарного тростника. Федеричи (Accion de la bentonita on lo jugos de caña. F e d e r i c i A l b e r t o), Industria y quimica, 1954, **16**, № 1, 18—19 (исп.)

Бентонит оказывает выраженное обесцвечивающее и осветляющее действие. Его применение позволяет значительно уменьшить кол-ва CaO и S, требующиеся для обычной очистки, и позволяет понизить стоимость последней на 1/3. Б. А.

60059. Контроль правильности анализов сахарных утфелей. Грубишек (Kontrola správnosti rozborů cukrovin. H r u b í š e k J.), Listy cukrovarn., 1954, **70**, № 3, 68—69 (чеш.)

Правильность анализов утфелей и их маточных оттеков можно проверить расчетным путем, исходя из предположения, что при фуговке утфеля, содержащиеся в нем несахар и вода переходят в оттек. Отсюда, отношение несахар : вода утфеля (G) равно отношению несахар : вода маточного оттека утфеля (G_1). Теоретически G : G_1 должно быть равным единице. Это предположение не является абсолютно точным, так как на кристалликах отфугованного сахара остаются незначительные кол-ва несахара и воды. При проверке указанного предположения на 17 анализах утфелей и их маточных оттеков, соотношение 9 : 9, было в среднем 1,09, а для средних данных анализов 2-го продукта 10 сахарных з-дов — 1,10. Е. Ш.

60060. Определение неорганических ингредиентов в растворах сахарозы. Джи, Домингес, Дейц (Determination of inorganic constituents in sucrose solutions. G e e A l l e n, D o m i n g u e s L o u i s P., D e i t z V i c t o r R.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1487—1491 (англ.)

Для определения K, Na, Ca и Mg пламенной фотометрией в спектрофотометре Бекмана DU с ацетиленовой горелкой применяют р-р сахарозы (5° Бр.) Ca^{2+} и Mg^{2+} определяют также объемным методом. Для определения Ca + Mg 5 *мл* сахарозы (25° Бр.) разбавляют до 50 *мл*, добавляют 10 капель буферного р-ра (10 ч. конц. NH_4OH, 9 ч. H_2O, 1 ч. конц. HCl) и 3 капли р-ра индикатора (50 *мг* эриохрома черного Т растворяют в 20 *мл* триэтаноламина) и титруют 0,01 *M* р-ром этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) (к 4 *г* I добавляют 20 *мг* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в 500 *мл* воды, NH_4OH до pH 7—8 и разбавляют до 1 *л*) до исчезновения красного окрашивания Mg-комплекса. Титр I устанавливают по 0,008 *M* р-ру Ca^{2+}. Для определения Ca^{2+} исходный р-р сахарозы (25° по Бр.) разбавляют до 50 *мл*, добавляют ~0,15 *г* NaOH (или KOH), ~0,2 *г* смеси мурексида (0,10 *г* красителя растирают с 20 *г* KCl) и после растворения немедленно титруют I до фиолетовой окраски. Если конечная точка недостаточно резка, спектрофотометрируют при 650 *мμ*. Хлориды определяют кондуктометрич. титрованием 0,1 *M* $AgNO_3$. Аликвотную порцию 5—10 *мл* р-ра сахарозы (25° Бр.) разбавляют до 200 *мл* и добавляют C_2H_5OH по уд. электропроводности ≤200 *μом*. Для определения фосфатов смешивают 2 *мл* р-ра сахарозы (25° Бр.), 40—43 *мл* воды и 2 *мл* реактива A (8 *г* $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в теплой воде, разбавляют до 200 *мл*; в другой колбе 61 *мл* конц. H_2SO_4, разбавляют до 200 *мл* и смешивают равные объемы приготовленных р-ров). Если в контрольном опыте с водой в 1 *см*-кювете поглощение 0,060, то конц-ию H_2SO_4 соответственно увеличивают, перемешивают, быстро добавляют 1 *мл* разб. хлороловянистой к-ты (II) (1 ч. 5%-ного р-ра $SnCl_2$ в 6 н. HCl разбавляют 19 ч. воды), перемешивают, разбавляют до 50 *мл* и фотометрируют при 720 *мμ* через 5 мин. после добавления восстановителя. При малом содержании фосфатов отмечают максимум поглощения после 5 мин. Содержание фосфатов определяют по калибровочной кривой. Для определения Si к 2 *мл* р-ра сахарозы (25° Бр.) прибавляют 28—30 *мл* воды, 2 *мл* реактива B (4*г* $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в 190 *мл* воды и добавляют 4 *мл* конц. H_2SO_4; pH разб. в 15 раз р-ра 1,85—1,90) перемешивают и через 7 мин. добавляют 10 *мл* 6 н. $HClO_4$ или 12 н. H_2SO_4, взбалтывают, добавляют 1 *мл* р-ра II, разбавляют до 50 *мл* и в течение 20 мин. фотометрируют при 720 *мμ*. Контрольный опыт проводят без добавления II. Для определения SO_4^{2-} пробу +7 *мл* 6 н. HCl разбавляют водой до 200 *мл*. К 150 *мл* р-ра добавляют ~0,25 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (просеянный через сито 2—3 отверстия на 1 *мм*), перемешивают. Продолжительность определения всех компонентов 2—3 часа. М. П.

60061. Номограмма механического подсчета количества воды, необходимого для раскачки утфеля последнего продукта при его созревании. Гертнер, Клейнертова (Zmechanizovany nomogram pre výpočet potrebného prídavku vody na vyzretie zadinovej cukroviny. G ä r t n e r M., K l e i n e r t o v á A.), Chem. zvesti, 1954, **8**, № 2—3, 97—105 (словац.)

Дана номограмма, по которой по плотности и поляризации утфеля определяют доброкачественность и удельный вес его. Е. Ш.

60062. Испытание фильтров с гидравлическим удалением осадка системы М. Д. Спектора и системы В. Л. Марьянчика. Замбровский В. А., Николаев Г. М., Тр. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, 1955, № 3, 62—77

Заводские испытания фильтров с гидравлическим удалением осадка системы Спектора для фильтрации сока 1-й сатурации и фильтров системы Марьянчика для фильтрации сока 1-й и 2-й сатурации показали их преимущества по сравнению с применением фильтрпрессов системы Абрагама — меньшие неучтенные потери сахара, меньший расход холста и меньшая затрата рабочей силы. Фильтры Спектора требуют больше металла и стоят дороже, чем фильтры Марьянчика. Для фильтрации сока 1-й сатурации в фильтрах Марьянчика необходимо увеличить поверхность фильтрации и снабдить их автоматич. управлением ручными операциями. Расход воды на гидравлич. смывание грязи составляет ~250% (к весу грязи), а на высолаживания грязи 200—250% при норме в 150—200% для фильтров Абрагама. Г. Б.

60063. О методике определения крахмала в морозобойном зерне пшеницы. Уварова З. А., Уч. зап. Казахск. ун-та, 1955, **17**, 57—61

Анализами проб морозобойного зерна (МЗ) пшеницы, подразделенного на 3 фракции по внешним признакам повреждения, выявлены следующие изменения показателей в сопоставлении с составом нормального зерна (в скобках): общий азот 2,3—2,75 (2,28); водорастворимый азот 0,35—0,53 (0,20); моносахара 0,41—0,78 (0,26); дисахара 2,63—3,67 (2,41); мальтозоподобные углеводы 1,20—1,40 (1,04); амилолитическая активность в *мг* мальтозы на 10 *г* сухого в-ва зерна 2,21—4,92 (1,86); кислотность 4,62—9,39° (3°). Во всех определениях значение показателей возрастает с увеличением степени морозобойности зерна. Установлено, что показатели поляриметрич. определения содержания крахмала в МЗ на 0,7—3,1% выше, чем при диастатич. методе определения, причем отмеченная разница также возрастает с поврежденностью зерна. Выяснено, что эта разница является результатом повышения содержания в МЗ оптически активных водорастворимых в-в с 1 до 2,66, в зависимости от степени морозобойности зерна, вместо 0,5 для нормального зерна. Рекомендуется поль-

зоваться диастатич. методом определения крахмала в МЗ. Г. О.

60064. Мононатриевая соль глутаминовой кислоты и ее производство. Лилли (Monosodium glutamate and its manufacture. Lilly A. E. V.), Chem. Prod., 1954, **17**, № 9, 333—337 (англ.)

Описаны источники получения и способы произ-ва мононатриевой соли глутаминовой к-ты, широко применяющейся для повышения пищевой ценности продуктов. (В США в 1949 году 3000 *т*). Она производится в виде легко растворимых кристаллов, содержащих не менее 99% моногидрата, получаемых, главным образом, из клейковины пшеницы или кукурузы и, частично, из патоки. Описаны методы гидролиза исходных материалов, выделения и очистки готового продукта, свойства и способы применения. Дан краткий обзор возможных использований мононатриевой соли глутаминовой к-ты в медицине. С. С.

60065. Изучение вяжущих свойств крахмала и желатины. Льядо-Марторель (Conocimientos actuales sobre los adhesivos de almidon y de gelatina. Lladó Martorell J.), Afinidad, 1954, **31**, № 137—138, 373—382 (исп.)

Обзор свойств и применений. Б. А.

60066. Определение жира в крахмалсодержащих продуктах, в частности в таких, которые содержат молоко, по модифицированной методике Розе-Готлиба. Ленер, Эстоппе (Dosage de la graisse dans les farines, en particulier celles contenant du lait, d'après und modification de la méthode Roese-Gottlieb Lehner R., Estoppey Annette), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch, und Hyg., 1954, **45**, № 3, 183—185 (франц., резюме англ., нем.)

Обычные методы определения жира в крахмалсодержащих продуктах после предварительной обработки их в целях гидролиза крахмала к той с последующим экстрагированием недостаточно точны, особенно в присутствии сахара и вследствие обволакивающих частиц жира в продукте крахмала. Предлагается ферментативный способ гидролиза крахмала диастазом и определение жира в трубке Розе-Готлиба общеизвестным способом. С. Р.

60067. Причина помутнения клейстеров зерновых крахмалов. Судзуки, Такэтоми （穀化デン粉糊の白濁の原因について．鈴木晴男，武富昇），工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 1, 42—43 (япон.)

60068. Производство сахара. I, II. Куоколу (Fabricação do açúcar. I, II. Cuocolo Miguel Romeu), Rev. brasileira quim., 1953, **36**, № 212, 142—145; № 213, 173—178 (порт.)

Изложены характеристика, хим. состав сырья и процесс произ-ва сахара из сахарного тростника. А. П.

60069 П. Удаление золы из растворов сахара. Мидзугути (Removal of ash from sugar solutions. Mizuguchi Jun). Япон. пат. 175, 13.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13248 (англ.)]

560 *г* 78%-ного инулина гидролизуют 2 *л* 1%-ной H_2SO_4 45 мин. при 100° и получают р-р, содержащий 174 *г/л* редуцирующего сахара с кислотностью 0,18 н. К полученному р-ру добавляют $Ca(OH)_2$ до pH 4 и отфильтровывают 800 *мл* фильтрата, содержащего 5% золы. Фильтрат используют в качестве католита в сосуде, покрытом Hg, которая служит катодом. В качестве анода применяют Pb в 8%-ной H_2SO_4. Содержание золы в католите снижают электролизом в течение 1 часа до 0,41%. Г. Н.

60070 П. Способ очистки сахарного сока. Ролингс (Sätt för rening av sockerlösningar. Rawlings F. N.) [The Dorr Co.]. Швед. пат. 143349, 15.12.53

Сок пропускают последовательно через органич. катионо- и анионообменники в течение времени, достаточного для удаления положительно и отрицательно заряженных примесей. К. Г.

60071 П. Центробежная непрерывнодействующая центрифуга. Санчес (Contenuous action centrifugal separator. Sanchez F. G.). Англ. пат. 709449, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 556 (англ.)]

Центрифуга, предназначенная для промывки и сушки кристаллов сахара, имеет три вставленных один в другой независимо вращающихся конуса. Внутренний конус распределяет и подает утфель ко второму, где он очищается от зеленой патоки. Внешний конус служит для промывания и сушки сахара. Скорости вращения конусов небольшие, чтобы создать скольжение и избежать прилипания. Поверхности конусов не перфорированы. С. С.

60072 П. Способ глубокой деминерализации пектиновых вытяжек. Отто, Винклер (Verfahren zur weitgehenden Entfernung der Mineralbestandteile aus Pektinauszügen. (Otto Rudoef, Winkler Gerhard) [Pomosin-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 892271, 5.10.53 [Chem.Zbl.,1954, **125**, № 11, 2520 (нем.)]

С целью удаления минер. оснований, первые фракции пектиновых вытяжек пропускают через органич. катиониты, полученные на основе углей или синтетич. смол. Л. Ш.

60073 П. Желирующий состав. Лео, Тейлор (Jelly making composition. Leo Herbert Thal, Taylor Clarence C.). Пат. США 2703757, 8.03.55

Состав представляет сухую гранулированную смесь: а) нерастворимого в воде пектина, полученного осаждением в виде комплекса с поливалентным металлом (частички этого комплексного соединения должны проходить сквозь сито с отверстиями 4—40 меш), б) пищевой соли щел. металла органич. оксикислоты, в виде гранул, в кол-ве, достаточном для обеспечения полного растворения пектина в обыкновенной воде, в) гранулированной винной к-ты в кол-ве, достаточном для установления pH смеси 2,2—4,0. Сухая смесь имеет степень желирования 50—150, легко диспергируется при помешивании в горячей воде, растворяясь в течение 5 мин. без образования комков, содержащих сухие частички. После растворения образует гель, без добавления каких-либо иных желирующих в-в, в водн. р-ре сахара, при содержании последнего ⩾65 вес. %. Г. Н.

60074 П. Способ подготовки крахмала для ферментативного гидролиза. Фецер, Гамильтон (Method of conditioning starch for enzymic conversion. Fetzer Walter R., Hamilton Robert M.) [Clinton Foods, Inc.]. Пат. США, 2720465, 11.10.55

Готовят однородную густую смесь в холодной воде из 1000 вес. ч. крахмала и 3 вес. ч. кислого фосфорнокислого кальция. Смесь фильтруют и осадок сушат. С. С.

60075 П. Способ получения маннита из растений (Procédé d'obtention de mannitol à partir de plantes) [Koninklijke Industrieele Maatschappij Voorheen Noury & van der Lande N. V.]. Франц. пат. 1069965, 15.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1216 (франц.)]

Маннит, содержащийся в вытяжках из растений, напр. морских водорослей, переводят в комплекс Cu-маннит, обрабатывая вытяжку солью меди в щел. среде. Комплексное соединение разлагают органич. к-той для получения двух фаз, одна из которых является р-ром Cu-мыла в органич. к-те, вторая предназначается для получения маннита. В. Г.

См. также: 57083; 17736Бх.

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

60076. Новые перспективы в бродильной технике. Мудай (新らしい醱酵技術の展望. 務台藏人), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 1, 14—18 (япон.)
Обзор. Библ. 46 назв М. Г.

60077. Обзор техники бродильной промышленности за 1954—1955 гг.—(1954～5 年に於ける醱酵工業の概況), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 1, 21—45 (япон.)

60078. Брожение. Перлман, Кролл (Fermentation. Perlman David. Kroll Charles L.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 9, 1809—1826 (англ.)
Обзор литературы по произ-ву ацетона, бутилового и этилового спиртов, органич. к-т и декстрана, получению витаминов и антибиотиков, роли микроорганизмов в произ-ве и хранении пищевых продуктов и кормов, по условиям промышленного брожения. Библ. 591 назв. А. П.

60079. Двухвальцовая распылительная сушилка для дрожжей. Маугг (Der Zweiwalzen-Sprühtrockner fur Hefe. Maugg Ludwig), Brauerei, 1953, 7, № 9, 54—55 (нем.)
В описанных двухвальцовых сушилках полностью устраняется длительный нагрев дрожжевой взвеси. Распылительное устройство сушилки состоит из ряда шайб, укрепленных на вращающемся валу, погруженных в дрожжевую взвесь, предназначенную для распыления; благодаря центробежной силе взвесь отбрасывается на края шайбы. Тонкими струями воздуха жидкость сдувается и распыляется на поверхности вальцов. Распылительные шайбы расположены рядом и поверхность вальца покрывается слоем дрожжей одинаковой толщины, что способствует равномерному ее высушиванию. Поступающий в форсунки воздух имеет низкое давл. 10—12 *см* вод. ст. Двухвальцовые сушилки с распылительным устройством выпускаются различных размеров, с поверхностью вальцов от 2,45 до 18,84 $м^2$. Г. Г.

60080. Активация прессованных дрожжей на опытной установке 4-го хлебозавода Железнодорожного района Москвы. Сусенкова И. Е. Сб. н.-и. студ. работ Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1953—1954 (1955), № 1, 5—9
Активация прессованных дрожжей достигалась кратковременным пребыванием их от 0,5 до 3 час. в питательной среде-заварке, состоящей из 2% муки (от общего кол-ва муки в тесте), 0,2—0,4% белого солода, 0,5—1% соевой муки. Установлено, что с увеличением длительности активации растет кислотность и подъемная сила дрожжей: кислотность по 0,4—0,6° в час, подъемная сила на 2,6 мин. всплывания шарика в час. В процессе активации дрожжи переходят из состояния покоя в активное состояние: на жидких активированных дрожжах получается хлеб большего объема, удовлетворяющий всем требованиям стандарта. При приготовлении пшеничного теста безопарным способом расход прессованных дрожжей снижается с 1,5—2,0% до 1,0%. При опарном способе время брожения теста сокращается с 5—6 час. до 3 час. Описаны способ активации и заводская установка для активации дрожжей. М. П.

60081. Коллоидно-химические факторы спиртоустойчивости дрожжей. Жолт (Kolloidkémiai tényl zök az élesztök alkoholtürésében. Zsolt János), Magyar tud. akad. tihanyi biol. kutatointezenek évk., 1953, 21, 119—122 (венг.; рез. русс., англ.)
Проверялась сбраживающая способность пекарных дрожжей при различных конц-иях спирта. Установлено, что в присутствии 0,25—0,75% танина сбраживающая способность, понижающаяся с повышением конц-ии спирта, соответствует максимуму кривой. Для установления способности дрожжевых клеток к защите от воздействия спирта, определялось кол-во относительно свободной от спирта воды в клетках, помещенных в спиртовую среду. Установлено, что это кол-во воды у клеток с высокой спиртоустойчивостью в 2—3 раза меньше, чем у клеток с низкой спиртоустойчивостью. А. П.

60082. Об алкоголе. Пироте (De alcohol in de wereld. Piroote E.), Fermentatio, 1953, № 6, 243—247 (фламанд.)
Популярная статья. Б. А.

60083. Переработка топинамбура и выход спирта. Кильп, Грюблер (Alkoholergiebigkeit und Verarbeitung von Topinambur. Kilp W., Grübler H.), Alkohol-Ind., 1955, 68, № 24, 587—590 (нем.)
Разработана технологич. схема выработки спирта из топинамбура (Т). Хорошо промытый Т тонко измельчают, загружают в заторный чан с добавлением на 100 *кг* Т 50—60 *л* теплой воды, подкисляют серной к-той до pH 5,2—5,3, выдерживают при помешивании 1 час при 55°, расхолаживают до 30° и задают прессованные дрожжи из расчета 1 *кг* на 1000 *л* затора Т. Т-ра складки ~20°. Продолжительность брожения 4—5 суток. Выход спирта из 100 *кг* Т обычно 7—8 *л*, а при подсушенном Т до 10 *л* безводн. спирта. Кислотный способ переработки Т, с применением 1,4 HCl на 100 *кг* Т, обеспечивает повышение выхода на 0,16—0,56 *л* спирта, что, однако, не компенсирует увеличение расхода пара на 2-часовое кипячение массы при 100°, расход к-ты на гидролиз, расход щелочи для последующей частичной нейтр-ции использованной к-ты, повышенный расход воды на расхолодку и удлинение продолжительности производственного процесса переработки Т. При условии хорошей ректификации, спирт из Т не уступает по своим вкусовым свойствам хлебному спирту. Г. О.

60084. Усовершенствования в технологии сельскохозяйственных спиртовых заводов. Мальш (Neuere Erfahrungen in der landwirtschaftlichen Brennerei. Malsch L.), Branntweinwirtschaft, 1954, 76, № 24, 498—499 (нем.)
Рекомендуется вместо разведения чистых культур дрожжей или пользования пекарскими прессованными дрожжами применять отъемы свежих дрожжей. 20-часовые дрожжи подкисляют H_2SO_4 до pH 3—3,2, выдерживают ~2 час. в закрытой посуде, добавляют сладкое сусло из расчета 1000 *л* на 30—40 *л* обработанных дрожжей, откуда после 20 час. развития вновь отбирают дрожжи для приготовления новых дрожжей и т. д. При необходимости выдержки отъема в течение суток, его подкисляют до pH 3,5. В целях антисептирования вводят в солодовое молоко формалин из расчета 150 *мл* на 1000 *л* затора. Для приготовления солода рекомендуется использовать мелкий ячмень (3-й сорт пивоваренного ячменя). Лабор. и заводские опыты переработки крахмального сырья подтвердили целесообразность применения описанных усовершенствований. Г. О.

60085. Краткое сообщение о влиянии витаминов на выход спирта при сбраживании сусла. Да-Силва (Brève notice sur l'influence des vitamines dans le rendement en dergé alcoolique résultant de la fermentation des moûts. Da Silva H. B.), Bull. Office internat. vin, 1955, 28, № 297, VII-e Congres internat vigne et vin, 260—265 (франц.)
В лабораторных условиях изучалось влияние на показатели брожения добавления к сбраживаемому суслу по 10 и 20 *мг/л* витаминов B_1 и B_2, С и фактора PP, а также смеси B_2 и PP в разных соотношениях в пределах 10—20 *мг/л*. Установлено, что витамины

не оказывают заметного влияния на размножение дрожжей и глубину выбраживания сахаров. Получены следующие показатели по влиянию витаминов на конц-ию спирта в зрелой бражке (выходу спирта): B_1— снижение с 12% до 11,8% при 10 *мг/л* и до 11,6% при 20 *мг/л*; B_2 — соответственное повышение с 11,6 до 11,7 и 11,8%; PP — соответственное повышение с 11,7 до 11,9 и 12%. C — без изменений; B_2 + PP — повышение с 11,7 до 11,8% только при дозировке по 20 *мг/л* каждого витамина. Г. О.

60086. **Непрерывное вакуум-охлаждение и осахаривание заторов. Денщиков М. Т.,** Спирт. пром-сть, 1955, № 4, 18—19

Описывается схема непрерывного вакуум-охлаждения и осахаривания заторов, внедренная на Корыстовском спиртовом з-де. Сваренная масса направляется из выдерживателя в осахариватель (О) через сепаратор и барометрич. трубу, высотою 8,9 *м*. Мокро-воздушный насос создает в сепараторе разрежение 600 *мм* рт. ст. и масса охлаждается в нем до 64°, а в О поддерживается т-ра 58°. Для разжижения сваренной массы, по пути ее следования из выдерживателя в сепаратор, непрерывно подается дозирующим плунжером через смеситель 10—15% осахаренной массы из О. Солодовое молоко вводится непосредственно в О через дозатор. Емк. О 1,2—1,3 $м^3$ на 1000 *дкл* производительности з-да. Предусматривается конденсация паров и использование конденсационной воды для технологич. нужд з-да. Способ вакуум-охлаждения обеспечивает повышение конц-ии затора на 1—1,5° и выхода спирта до 63,9—64,43 *дкл* из 1 *т* крахмала (100,53—101,37% к плановому). Способ принят к внедрению на спиртовых заводах. Г. О.

60087. **Брожение с охлаждением и брожение под давлением CO_2. Краус** (Chlazené kvašeni a kvašeni pod tlakem Kraus V.), Kvasný průmysl, 1955, 1, № 1, 8—12 (чеш.)

Исследованы два способа брожения. 1) Охлаждение сусла при брожении показало, что ниже 6° брожение протекает вяло, а при 15° слишком бурно. Оптимальная т-ра 8—10°. Охлаждение производится при помощи змеевика или холодильника. 2) Исследовался способ брожения сусла под давлением CO_2 в 3 вариантах: брожение при равномерном давлении, с частым резким изменением давления и под давлением с одновременным охлаждением сусла. Исследование не дало положительных результатов; кроме того полученные вина хуже осветляются и медленнее созревают. Е. Ш.

60088. **Переработка обгоревшего зерна на спирт. Кильп** (Verarbeitung von verbranntem Getreide. Kilp W.), Alkohol-Ind., 1956, 69, № 3, 67—68 (нем.)

Испытывалось обгоревшее зерно, которое состояло в основном из пшеницы с незначительной примесью ржи и кукурузы; наряду с обгоревшими зернами коричнево-черного цвета имелись полностью обуглившиеся черные, а также закисшие зерна, содержавшие, помимо других, масляную к-ту. Определенный в лабор. условиях выход безводн. спирта в 33,5—34 *л*/100 *кг* зерна был подвергнут сомнению из-за трудности отбора правильной средней пробы такого зерна. Заводская опытная переработка 375 *кг* зерна выявила возможность получения 30,7 *л* безводн. спирта со 100 *кг* зерна при условии повышения pH сваренной массы, добавлением CaO или $CaCO_3$ с 4,1 до 5,2—5,4 перед задачей солода. В этих условиях обеспечивается полнота осахаривания крахмала и сохранение активности диастазов до конца сбраживания. Разваривание ведется с добавлением воды из расчета 240 *л* на 100 *кг* зерна, доведением за 20 мин. до 4 *ати* с выдержкой при этом давл. 1 час. 50 мин. Обугленные зерна остаются неразваренными, конц-ия затора 14—16°. Осахаривание и брожение проводятся обычными способами. Наличие в зерне масляной к-ты несколько тормозит дображивание. Продолжительность брожения — 72 часа. При переработке этого зерна без упомянутого повышения pH сваренной массы до 5,2—5,64 выход спирта снижается до 22—25 *л*/100 *кг* зерна Г. О.

60089. **Новая культура спиртовых дрожжей для патоки. Коцва** (O_{11} nowa kultura drożdży gorzelniczych melasowych. Kocwa Elżbieta), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 2, 91 (польск.)

Дрожжи, *Saccharomyces cerevisiae* O_{11}, были выведены из прессованных дрожжей из Окоцима, с применением пенициллина для их очистки от посторонней микрофлоры. При конц-ии заторов до 18°, кислотности 1,6° и т-ре 25—37° дрожжи O_{11} обеспечивают быстрое и глубокое выбраживание сахаров даже при переработке трудно сбраживаемых паток. Заводская переработка 18 образцов паток показала расход сахара на 1 *л* 100%-ного спирта в пределах 1,47—1,64 *кг*, вместо плановых 1,65 *кг*. Г. О.

60090. **Витамин B_1 как активатор спиртового брожения. Касас-Лукас** (Vitamina B_1 como activador de la fermentación vínica. Casas Lucas Justo F.), Ion 1954, 14, № 152, 130—133 (исп.)

Добавление витамина B_1 к суслу в кол-ве 25—50 *мг/гл* оказывает активирующее действие на ферментацию и обходится дешевле, чем добавление $(NH_4)_2HPO_4$. Никакого изменения вкуса при этом не наблюдается. Б. А.

60091. **Катализатор брожения. Сухой активный ил в качестве катализатора брожения. Уолнак, Майнер** (Fermentation accelerator dried activated sludge as a fermentation accelerator. Wolnak Bernard, Miner C. S., Jr), J. Agric. and Food Chem., 1954, 2, № 15, 790—796 (англ.)

Исследована возможность применения активного ила, выпускаемого под названием Milorganite, в качестве катализатора спиртового брожения при сбраживании дрожжами сусла из мелассы или зерна и синтетич. субстратов, содержащих все компоненты сусла. При введении в субстрат 0,01—0,1 вес. % активного ила скорость брожения значительно повышалась. Проведены опыты выделения из ила фактора, оказывающего каталитич. действие. Установлено, что катализатор брожения термо- и кислотоустойчив и щелочнолабилен; доказано, что этот катализатор не идентичен с витамином B_{12}. Г. Н.

60092. **О подготовке сырья к перегонке. Маслов В. А.** (Деспре прегэтиря материей приме пентру дистиларе. Маслов В. А.), Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1955, № 6, 46—48; Грединэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1955, № 6, 47—48 (молд.)

В целях повышения качества коньячных спиртов рекомендуется все сырье, поступающее на з-ды, разбивать на 3 группы, руководствуясь показателями по качеству, сорту винограда, из которого получено данное сырье, кислотности, крепости и цвету виноматериала. Эгализацию сырья производить только в пределах каждой группы. Приводятся условные показатели для подразделения сырья на группы. Виноматериалы и сырые спирты, используемые для приготовления марочных коньяков, должны смешиваться исключительно между собой и подвергаться перегонке отдельно. Смеси головных и хвостовых фракций отгона любой из этих групп сырья следует перегонять совместно для выработки коньячного спирта 2-го сорта. Г. О.

60093. **Пробная дистилляции. Хальм** (Probedestillationsversuche. Halm Dietrich), Branntweinwirtschaft, 1955, 77, № 18, 344—345 (нем.)

При пробной дистилляции спиртных напитков для определения содержания в них спирта очень важно

перевести в дистиллат спирт без потерь. Предлагается приспособление к дистиллатору в виде крестовины, присоединяемой эластичными трубками к выходной трубке холодильника и к приемнику дистиллата — пикнометру. Третий конец крестовины присоединяется к эластичной подвижной группе с водой для доведения пробы до нужного объема, четвертый — к воздушному клапану. Полная герметичность прибора исключает всякую возможность потери спирта. Приложен рисунок приспособления с описанием техники получения пробы. Н. П.

60094. **Ректификация этилового спирта перманганатным методом I.** Саруно (酒精の過マンガン酸加里處理に就て. 第 1 報. 猿野琳次郎), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, 32, № 3, 9, 90—93 (япон.; рез. англ.)

Применена электрокондуктометрия для установления конца перманганатной пробы и получены более воспроизводимые результаты. Изучено влияние конц-ии спирта и кол-ва р-ра перманганата на результаты перманганатного метода для этилового спирта. Карбонильные соединения в этиловом спирте разлагаются на первой стадии обработки перманганатом. А. П.

60095. **Удаление загрязнений путем перегонки при производстве спирта. I. Изучение диацетила и метанола.** Симода, Сиро, Кунисада (原料酒精製造に於ける微量不純物抽出蒸溜. 第 1 報. 主に Diacetyl 及び Methanol に關する研究・下田忠次郎, 城照雄, 國定則行), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, 32, № 4, 13, 123—127 (япон.; рез. англ.)

60096. **Удаление альдегидов из спирта-сырца при помощи ионообменных смол.** Тэрамото, Исикава, Симатани (イオン交換樹脂による酒精不純物除去に關する研究. 寺本四郎, 石川正人, 嶋谷幸雄), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, 32, № 9, 350—355, 34 (япон.; рез. англ.)

60097. **Характерные показатели зернового спирта.** Деккенброк (Die «kennzeichnenden Eigenschaften» des Kornbranntweins. Deckenbrock Walter), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, 51, № 10, 243—245 (нем.)

Изучение немецкого зернового спирта показало невозможность предложения единых для всей страны характерных показателей для данного спирта из-за наблюдаемых существенных отличий в органолептических качествах. Г. О.

60098. **Применение хроматографии на бумаге для исследования спиртных напитков.** Деккенброк (Anwendung der Papierchromatographie bei der Untersuchung von Spirituosen. Deckenbrock Walter), Alkohol-Ind., 1956, 69, № 6, 151—153, 170—172 (нем.)

Излагаются основы и техника выполнения качеств. и колич. анализов напитков методами восходящей, нисходящей и радиальной хроматографии на бумаге. Рассматриваются методы определения ванилина, коричного альдегида, глюкозы, фруктозы, сахарозы, декстринов, сахарного колера и других красящих в-в, глицерина, гликоля, консервирующих в-в и состава ингредиентов. Указывается на возможность использования хроматографич. анализа для обнаружения фальсификации напитков. Г. О.

60099. **Определение кислотности паточных рассиропок.** Полищук А. Г., Ощаповский В. В., Спирт. пром-сть, 1956, № 1, 18

Рекомендуется использовать в качестве индикатора бромтимоловый синий, который позволяет заканчивать титрование кислотности паточных рассиропок при pH 7 ± 1. Титрование с сопоставлением окраски капель по «свидетелю», приготовляемому с помощью фосфатного буферного р-ра pH 7, способствует уточнению результатов определения. Г. О.

60100. **Хроматографическое определение сахаров при спиртовом брожении.** Роса (Chromatografické sledování cukrů při lihovém kvašení. Rosa M.), Kvasný průmysl., 1955, 1, № 2, 37—39 (чеш.)

Для оценки технологич. процесса произ-ва спирта на 3 спиртовых з-дах проведено хроматографич. исследование инверсии сахаров мелассы и сбраживания их дрожжами *Sacharomyces cerevisae* на спирт. Приведена методика исследования. Выявлено, что процесс инверсии и сбраживания сахаров зависит от физиологич. состояния дрожжей и соблюдения технологич. режима произ-ва. Е. Ш.

60101. **Техническое обоснование производства пищевых микроорганизмов.** Марийе (Répercussions techniques de la production de microbe-aliment. Mariller C.), Inds agric. et aliment., 1953, 70, № 12, 1033—1036 (франц.)

Технич. и экономич. обоснование произ-ва пищевых дрожжей торула на барде спиртовых з-дов как новой отрасли пром-сти Франции. Е. П.

60102. **Утилизация мелассовой барды в спиртовой промышленности.** Нивинский (Utylizacja wywaru melasowego w przemyśle spirytusowym. Niwinski A.), Przem. spożywczy., 1955, 9, № 7, 303—304 (польск.)

Сжигание мелассовой барды в печах Загродского и Винярского более целесообразно, чем в печи Пориона. Полезна рационализация режима работы печей путем применения распылительного сопла. Для слабоконцентрированных р-ров более производительной является печь Винярского. В дальнейшем технологич. процесс сжигания барды должен идти по пути распыления массы в момент, когда достигнута плотность 65—70° баллинга. Г. Г.

60103. **Высушивание барды.** Кильп (Schlempetrocknung. Kilp W.), Alkohol-Ind., 1954, 67, № 10, 251—254; № 11, 285—286 (нем.)

Рассматриваются общие вопросы организации сушки барды — отхода спиртовых з-дов (предварительная обработка барды, сушильные устройства, выход готового продукта, расход пара и топлива и экономика сушильных установок). И. Б.

60104. **Ректификация сакэ-сырца и сивушные масла.** Мурота, Го, Мукаи (原料酒精とフーゼル油の問題. 室田晋次, 鄉隆義, 向井靜夫), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, 32, № 2, 80—83 (япон.; рез. англ.)

60105. **Метод отличия натурального сакэ от искусственного. 1. Реакция карамелизации сахара в щелочной среде. II. Цветная реакция на аминокислоты.** Сато, Харада (清酒と合成清酒の判定分析について. 第 1 報. アルカリ添加後の着色反應. 第 2 報)・アミノ酸及び蛋白質の呈色反應. 佐藤信, 原田哲夫), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan., 1954, 49, № 11, 58—53; № 12, 603—606 (япон.; рез. англ.)

60106. **Последние достижения в технике получения искусственного сакэ.** Иита (合成清酒技術の進步・飯田茂次), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, 14, № 1, 4—7 (япон.)

60107. **Изучение очищенной рисовой водки (сакэ). Об оттенках цвета сакэ.**— (清酒の科學. その色調について. 來馬增夫), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, 50, № 11, 95—97 (япон.)

Обзор. Библ. 20 назв. А. П.

60108. **Изучение роли фосфорсодержащих соединений в производстве сакэ. I.** Мори, Ванатабэ, Хасэгава (清酒醸造に於ける燐成分の形態に關する研究(第 1 報). 清酒中に於ける燐成分の形態. 森太

郎，渡邉和夫，長谷川辰雄），醱酵工學雜誌，Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, 31, № 10, 419—420 (япон.; рез. англ.)

Определение содержания общего и неорганич. фосфора в сакэ проводили гравиметрич. молибденовым методом. Содержание общего фосфора в сакэ составляло 5,63—20,30 *мг*, неорганич. 4,72—18,81 *мг* на 100*мл*; отношение неорганич. фосфора к общему 0,573—0,965, в среднем ~0,9. Влияние кол-ва фосфорсодержащих компонентов на качество сакэ не установлено. Для сакэ с повышенным содержанием спирта (Zijo-shu) отношение неорганич. P к общему P составляет ~0,8. А. П.

60109. Итоги обсуждения статьи Л. И. Иванова и Я. Д. Фаерштерна «Об ассортименте, качестве и внешнем оформлении ликеро-водочных изделий».—Спирт. пром-сть, 1954, № 4, 14—15

Выводы по предложениям авторов статьи. См. РЖХим, 1954, 44073. Г. О.

60110. Помутнение водки при разбавлении спирта водой. Вондрачек (Zákaly při ředění pálenek. Vondráček Otakar), Průmysl potravin, 1954, 5, № 8, 352—354 (чеш.)

При разбавлении фруктовых спиртсодержащих дистиллатов с 60—70% содержания спирта до 40% весьма часто образуется муть. Помутнение водки в основном вызывается применением для разбавления жесткой воды, или, реже, наличием в продукте эфирных масел. Изредка наблюдающееся помутнение неразбавленных спиртсодержащих дистиллатов обусловлено наличием в них железа, выделяющегося при постепенном окислении его, или выпадением не растворимого в спирте декстрина, образующегося из сахарного колера, добавляемого для подкрашивания. Муть может быть удалена отстаиванием или фильтрацией. Во избежание образования мути от выпадения солей Ca и Mg целесообразно для разбавления брать дистилл. воду. Е. Ш.

60111. Помутнение спиртных напитков и ликеров в бутылках. Вальтер (Trübungen von Branntwein und Likören in Flaschen. Walter Erich), Alkohol-Ind., 1955, 68, № 10, 234—235 (нем.)

Выпадение осадка и появление мути в спиртных напитках происходят вследствие использования недостаточно умягченной воды, наличия белковых в-в или избытка терпенов и декстринов в напитке и неполного удаления остатков содового р-ра при мытье бутылок. Исчезновение мути при повышении т-ры и взбалтывании показывает, что причиной появления мути явилось понижение т-ры хранения напитка. Г. О.

60112. Быстрое определение количества добавленной воды в смеси водки и ликера. Коттас (Kevertpálinkák vizezésének gyors kiértékelése. Kottász József), Elelm. ipar, 1954, 8, № 2, 60 (венг.; рез. русс., англ.)

Приведена ф-ла для вычисления процентного содержания воды в смеси водки и ликера, независимо от соотношения составных частей. А. П.

60113. Влияние охмеления на пеностойкость и поверхностную вязкость пива (Der Einfluß des Hopfens auf die Schaumhaltbarkeit und Oberflächeviskosität des Bieres. Sch. B.), Brauerei, 1954, 8, № 62, 379—380 (нем.)

Исследовано влияние охмеления пива на пеностойкость (П) и поверхностную вязкость (ПВ), влияние составных частей хмеля на П и связь П и ПВ жидкости. Проводились опытные варки сусла с хмелем в кол-ве 0—10 *г/л*, охмеление 1%-ных р-ров пептона (модельные р-ры) и добавление гумулона и лупулона к р-рам пептона. Найдено, что разрушители пены, содержащиеся в сусле, взаимодействуют с хмелевыми в-вами при кипячении, поэтому П не находится в прямой зависимости от кол. задаваемого хмеля. Стабилизация пены и изменение ее структуры происходит только после кипячения охмеленного р-ра, что связано с взаимодействием пептонов — протеинов и хмелем — стабилизатором пены. При этом гумулон, повидимому, в процессе кипячения превращается в изогумулон и оказывает большое влияние на пенообразующую способность пива; мягкие смолы и лупулон такой способностью не обладают. В результате стабилизации белков пены силы сцепления ее частиц увеличиваются, однако они пока не могут быть выражены воспроизводимыми цифрами. А. Ж.

60114. О псевдомицелии дрожжей. Виндиш (Ueber das Pseudomyzel von Hefen. Windisch Siegfried), Wiss. Beilage «Brauerei», 1954, 7, № 12, 135—140 (нем.)

Псевдомицелий у дрожжей был впервые изучен и определен Лоддером в 1934 г. С тех пор псевдомицелий был обнаружен у все возрастающего числа дрожжеподобных грибов. Известные формы его являются характерными для определенных видов, но как систематич. признак при классификации он оказался непригодным из-за большой зависимости от внешних условий. Такими условиями являются: кол-во кислорода, воды, тепла, питательных и ростовых в-в, кислотность среды, окислительно-восстановительный потенциал. Все внешние условия, подавляющие рост, задерживают у этих грибов лишь деление клеток, а не сам рост непосредственно. Образование псевдомицелия наступает чаще при хранении штаммов дрожжей в лабор. условиях в течение ряда лет и может рассматриваться как ответ на наше стремление поддерживать ограниченный рост дрожжей в неизменных условиях. Между образованием псевдомицелия, потребностью в ростовых в-вах и спорообразованием имеется известная связь. Л. Ж.

60115. Исследование процесса осветления пивного сусла в отстойных аппаратах. Мальцев П. М., Великая Е. И., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 18—25

Исследование проводилось методом измерения оптич. плотности сусла фотоэлектрич. цветомером. Оптич. плотность сусла за счет мутности определялась по разнице показателей до и после выделения мути охлаждения. Установлено, что до 30° коллоиды медленно диспергируются, растворимость их и прозрачность сусла резко возрастают при 30—50° и вновь замедляются при 50—60°. Основное осаждение крупных частиц горячего сусла в отстойнике заканчивается за 30 мин., а муть охлаждения начинает выделяться только при 60—65° и полностью переходит в бродильные аппараты. Из общего кол-ва нерастворимых в-в сусла в 78 *г/гл* в бродильные чаны переходит около 70%, что объясняется несовершенством конструкции отстойных аппаратов. Потери сусла с тарелочным отстоем достигают 1%. Цветность и pH сусла в отстойнике не изменяются. Размер частиц мути сусла определялся методом центрифугирования проб тарелочного отстоя при 2500 об/мин. Приводится ф-ла расчета эквивалентного радиуса частиц. Г. О.

60116. Значение кислородной реакции при образовании мути в бутылочном пиве. Зильберейзен, Витман (Der Umsatz des Sauerstoffs bei der Entstehung von Oxydations- und Kältetrübung im Flaschenbier. Silbereisen K. Wittmann G.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1955, 8, № 11, 131—140 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучались процессы потребления O_2 и появления мути в бутылочном пиве типа Пильзен, в зависимости от исходной конц-ии O_2, т-ры хранения и встряхивания. Потребление O_2 устанавливалось по разнице между исходным и конечным содержанием O_2 в пиве на разных

стадиях его хранения. Содержание O_2 определялось объемным методом с помощью газоизмерительных бюреток несложного прибора, описание и фотоснимок которого приводятся. Измерение мути производилось фотометром Пульфриха и учитывалось по условной шкале из 200 единиц. Влияние исходной конц-ии O_2 в пиве на образование мути изучалось путем изменения относительного объема воздуха при заполнении бутылок, а в опытах со встряхиванием (140 в мин.) — заменой воздуха азотом. Установлено, что потребление O_2 в первые дни хранения бутылочного пива заметно возрастает с повышением исходной конц-ии O_2, в последующие дни оно постепенно сглаживается и после 50 дней хранения практически выравнивается и составляет около 85% исходного O_2, независимо от его конц-ии. Появление мути ускоряется с повышением исходной конц-ии O_2 и возрастает с интенсивностью кислородных р-ций. Стойкость пива сокращается на 55% при исходной конц-ии O_2 в 1,3 *мл*/300 *г* пива и на 85% при исходной конц-ии O_2 в 6,57 *мл*/300 *г* пива, по сравнению с нулевой конц-ией O_2. При исходной конц-ии O_2 в 3,22 *мл*/300 *г* пива стойкость пива сокращается на 56% при 0°, на 65% при 10°, на 75% при 30° и на 90% при 50° т-ры хранения пива. Потребление O_2, при одинаковом исходном его содержании, повышается с повышением т-ры хранения пива. Установлено, что образование мути под воздействием холода всегда сопровождается воздействием окислительных процессов при наличии O_2 в исходном пиве. Встряхивание пива ускоряет кислородные р-ции и соответственно появление мути. Одновременно, встряхивание нарушает колл. равновесие и это воздействие преобладает над окислительным воздействием в первое время хранения, тогда как при более длительном хранении имеет место обратное явление. Г. О.

60117. **Практика производства пива с нормальной пенистостью.** Нарзиб (Foam keeping capacity of beer in practice. Narzib Z.), Brewers J. (Chicago), 1954, **110**, № 2, 24—26, № 3, 28—31 (англ.)

Разбирается подробно с приведением данных заводской практики технология приготовления пива, обусловливающая нормальное пенообразование и стабильность пены пива; особое внимание уделено процессу брожения. И. Б.

60118. **Исследование английских дрожжей верхового брожения. I. Введение.** Холл (Survey of british top fermentation yeasts. I. Introduction. Hall Jean F.), J. Inst. Brew., 1954, **60**, № 6, 482—485 (англ.)

На основе критического обзора методов выделения и хранения дрожжей рекомендуются: использование сусла с 10 или 15% желатина для выращивания гигантских колоний при 18° и применение в качестве антисептика 0,1% дифенила. Библ. 19 назв. Г. О.

60119. **Роль некоторых пленчатых дрожжей как вредителей пивоварения.** Виндиш (Über einige Kahmhefen und ihre Bedeutung als Bierschädlinge. Windish Siegfried), Brauwissenschaft, 1954, № 5, 100 (нем.)

Проводились опыты по изучению влияния *Pichia membranaefaciens*, *Candida mycoderma* и *Candida krusei* на качество пива. Установлено, что все три вида могут вызвать сильное помутнение только при одновременном содержании других бактерий, особенно молочнокислых. Некоторые пленчатые дрожжи, особенно *Candida krusei*, вызывают значительное ухудшение запаха и вкуса пива. Найдено, что 7 из 12 проверенных штаммов *Pichia membranaefaciens* придают пиву привкус кислой капусты, вызывая ухудшение его качества до полной непригодности. А. Ж.

60120. **Изучение ячменя и солода. II. Определение прорастаемости ячменя и влияния при этом количества замочной воды.** Эссери, Керсон, Поллок (Studies in barley and malt II. Tests for germination and water-sensitivity. Essery R. E., Kirsop B. H., Pollock J. R. A.), J. Inst. Brew., 1955, **61**, № 1, 25—28 (англ.)

Описываются метод определения прорастания выдержанного ячменя, дающий правильные результаты, а также и модификация метода, дающая возможность учесть влияние повышенной чувствительности ячменя к излишку замочной воды. Объединяющий оба метода способ работы дает возможность производить замочку ячменя в оптимальных условиях. Часть 1. см. РЖХим, 1956, 8545. И. Б.

60121. **Свободные сахара в ячмене. V. Сравнение содержания сахаров и фруктозанов в ячмене с другими хлебными злаками.** Мак-Лауд, Прис (Studies on the free sugars of the barley grain. V. Comparison of sugars and fructosans with those of other cereals. MacLeod Anna M., Preece I. A.), J. Inst. Brew., 1954, **60**, № 1, 46—55 (англ.)

По кол-ву фруктозанов и пентозанов зерна злаковых могут быть расположены в следующий убывающий ряд: рожь, пшеница, ячмень, овес, кукуруза. Отмечено, что содержание β-амилазы возрастает с увеличением указанных углеводов. Приводятся соображения об использовании в пивоварении различных хлебных злаков. Часть IV. РЖХим, 1956, 41674. А. Е.

60122. **О флавонолах в хмеле.** Умеда, Косихара (On flavonols in hops. Umeda Yasuo, Koshihara Makoto), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 5, 387—390 (англ.)

При помощи хроматографии на бумаге были найдены в хмеле новые флавонолы — рутин и изокверцитин, которые удалось получить в кристаллич. виде. Исследование содержания флавонолов в различном хмеле показало, что в японском их значительно больше, чем в германском и американском. В процессе пивоварения в пиво переходит около 85% флавонолов. Содержание их в 1 *л* составляет от 11 до 14 *мг* в пересчете на рутин. Л. Ш.

60123. **Аминокислоты и пептиды хмеля и сусла. III. Аминокислоты свежего хмеля.** Гаррис, Татчелл (Amino acids and peptides of hops and wort. III. The amino acids of fresh hops. Harris G., Tatchell A. R.), J. Inst. Brewing, 1953, **59**, № 5, 371—377 (англ.)

Приводятся данные аминокислотного состава экстрактов свежего хмеля, полученные с применением метода хроматографии на бумаге. Часть II см. РЖХим, 1953, 5797. А. Е.

60124. **Опыт по повышению стойкости экспортного пива.** Хуммель (Versuch zur Erhöhung der Stabilität des Exportbieres. Hummel Jaroslaw), Brauwelt, 1954, № 67B, 998—1000 (нем.)

Обсуждается результат опыта по изменению технологии произ-ва экспортного пива с целью повышения его стойкости при хранении и транспортировании. А. П.

60125. **Непрерывный процесс брожения и созревания пива.** Вельхёнер (Ein kontinuierliches Gär- und Reifungsverfahren für Bier. Wellhoener H. J.), Brauwelt, 1954, **B**, № 44, 624—626 (нем.)

Описывается установка из шести соединенных коммуникацией закрытых бродильных чанов различных по емкости и смонтированных на разной высоте, работающих под разным давлением. Три первые чана служат для главного брожения пива, два следующие содержат созревающее пиво, последний служит промежуточной емкостью для выравнивания колебаний давления за счет поступления и отбора жидкости. Сусло, ежедневно поступающее в установку, смеши-

вается с находящимся в стадии главного брожения зеленым пивом. Длительная работа установки без излишнего накопления дрожжей обеспечивается ограничением их размножения высоким давлением CO_2. Н. Л.

60126. Влияние микрофлоры на амилолитическую способность солода. Смык (Wpływ mikroflory na wartość amylolityczna słodow. Smyk Bolesław), Przem. spozywczy, 1956, **10**, № 1, 22—25 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследования проб 20 спиртовых з-дов в течение трех сезонов показали, что в среднем 25% из них заражены микрофлорой, в кол-ве 48—930 *млн/г* солода, состоящей в основном из плесеней. Выявлены разновидности: бактерий — 69, дрожжей — 12, плесневых грибов — 36 и актиномицетов — 12. Кол-во микроорганизмов пивоваренного солода несколько ниже (27—250 *млн/г* солода). Установлено, что механически поврежденные зерна более подвержены заражению. С повышением зараженности осахаривающая способность солода заметно снижается. Выделение из микрофлоры солода *Penicilium expansum* в большей степени, а *Fusarium herbarum* и *Rhizopus nigricans* в меньшей степени, отрицательно действуют на прорастающие зерна ячменя и ржи, снижая диастатическую силу солода. Рекомендуется усиленно бороться с микрофлорой солодовен. Г.О.

60127. Процесс дезинфекции в свете «теории попадания» и новый метод оценки эффективности дезинфицирующих средств. Вейнфуртнер, Уль, Вуллингер (Der Desinfekionsvorgang im Lichte der «Treffertheorie» und eine neu entwickelte Methode zur Wirkungswertbestimmung von Desinfektionsmitteln. Weinfurtner F., Uhl A., Wullinger F., Brauwissenschaft, 1955, № 5, 90—95 (нем.; рез. англ., франц.)

Излагаются достижения в области изучения биологич. процессов и в методах определения эффективности дезинфекционных средств. Ход р-ций, когда под воздействием хим. агента при постоянной конц-ии за равные промежутки времени погибает равный процент из оставшихся живых микроорганизмов, позволяет точно определить статич. микрометодом до 99% погибших клеток и выразить это графически. Действие дезинфекционных средств можно характеризовать, повышая конц-ию при постоянном времени, что проверяется практически для каждой конц-ии по действию на тесторганизмы. А. Ж.

60128. Стерилизация и дезинфекция в бродильном производстве. Кучер (Die Anwendung von Sterilisation und Desinfektion im Gärungsgewerbe. Kutscher U.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1955, **8**, № 4, 47—49 (нем.)

Рассматриваются современные методы стерилизации и дезинфекции. Отмечается, что следует применять только свежеприготовленные дезинфекционные р-ры и после дезинфекции оборудование хорошо промывать. К методам стерилизации, основанным на физ. воздействии, относятся: актоклавирование и пастеризация, стерилизация путем фильтрации и действием озона, облучение УФ-лучами и применение изотопов. Среди новых дезинфекционных средств указываются эцнатрон, эльмоцид, препарат для мойки бутылок P_3 и кальгон. Начали широко применяться соли кремнефтористоводородной и фтористоводородной к-ты. Для дезинфекции мелких предметов и рук рекомендуются «инвертные мыла»— цефирол и квартамон. Для обеззараживания консервированных продуктов и овощей применяют дериваты бензойной к-ты (нипагин и нипазол) в конц-иях, не причиняющих вред человеку и тормозящих рост бактерий. А. Ж.

60129. О свойствах хорошего пива. Лензе (Grundsätzliches zu den Eigenschaften eines guten Bieres. Lense Karl), Brauwelt, 1954, **B**, № 52, 757—758 (нем.)

60130. Метод Чельдаля для полумикроопределения азота в пиве. Льясер (Método de Kjeldahl para la semimicro determinación de nitrógeno en cervezas. Llacer Alberto J.), An. Direcc. nac quím., 1953, **6**, № 11, 11—13 (исп.)

Полумикромодификация метода Чельдаля, описанная ранее (Marcali K., Rieman W., Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 1946, 18, 709), с успехом применена для определения азота в пиве. В качестве катализатора при сожжении применена смесь 1 *г* металлич. Se, 10 *г* HgO и 120 *г* K_2SO_4, которая прибавляется в кол-ве 300 *мг* на 3 *мл* конц. H_2SO_4. В качестве индикатора при окончательном титровании применяют смесь метилового красного и бромкрезолового зеленого. Погрешность метода от —1,4 до —1,7%. Б. А.

60131. О методиках исследования биологического производственного контроля. Вейнфуртнер, Уль (Über die Untersuchungsmethodik der biologischen Betriebskontrolle. Weinfurtner F., Uhl A.), Schweiz. Brauer.-Rundschau, 1954, **65**, № 2, 19—22 (нем.)

Дается сравнительная оценка методов микроскопич. исследований в светлом и темном поле зрения. Приводятся преимущества исследования в темном поле: более легкая дифференциация частиц белка и хмелевых смол от сарцины, возможность проводить серию наблюдений при помощи нового «сухого конденсатора темного поля», большая легкость в обнаружении сарцин и молочно-кислых бактерий. Обсуждаются различные методы обнаружения вредителей пивоваренного произ-ва в задаточных дрожжах. См. также РЖХим, 1955, 44887. А. Ж.

60132. Сравнительные опыты по проверке питательных сред для обнаружения вредителей пива в задаточных дрожжах. Фюссер (Vergleichende Versuche zur Überprüfung einiger Nährlösungen zum Nachweis von Bierschädlingen in der Anstellhefe. Füsser Hans), Brauwelt, 1954, № 78B, 1167—1170 (нем.)

Рассматриваются задачи и значение биологич. контроля произ-ва. Разработаны новые ускоренные методы контроля. Для обнаружения посторонних и сопутствующих микроорганизмов в задаточных дрожжах пользуются накопительными культурами на спец. средах. Питательные р-ры подбираются попарно вместе со специфической высокочувствительной средой, что позволяет определить следы инфекции. Проверялись среды: сусло, сусло с дрожжевой водой, нейтр. сусло, среда Bettges-Heller, Bettges-Heller + дрожжевая вода, пастеризованное пиво + дрожжевая вода и дрожжевой аутолизат. Выросшие в бродящем сусле организмы должны рассматриваться как вредители пивоварения, подавляемые брожением микроорганизмы могут считаться безвредными. А. Ж.

60133. Актуальные вопросы анализа солода. Зильберейзен (Aktuelle Fragen zur Malzanalyse. Silbereisen K.), Wiss. Beilage Monatssch. Brauerei, 1953, **6**, № 11, 125—129 (нем.)

В методы анализа солода введены определение степени растворения солода и определение степени разрыхления солода по разнице в экстрактивности грубого и тонкого помола. Грубый помол должен содержать не 40, а 25% муки. Колебания в растворении белка могут происходить в зависимости от района произрастания и условий соложения. Второе определение Клебер считает непригодным (РЖХим, 1956, 5583) из-за трудности установки мельниц грубого помола и проскоков цельных зерен через вальцы. Эти данные Клебера

оспариваются. Доказывается, что проскок целых зерен возможен только на мельницах грубого помола Миаг за счет неплотности кожуха. Увеличение влажности солода на один процент снижает экстрактивность при грубом помоле на 0,2%. Л. Ш.

60134. **Об опытных установках в пивоваренной промышленности. Мак-Клэри** (History and progress in pilot brewing McClary J. E.), Amer. Brewer, 1955, **88**, № 3, 76—77 (англ.)

Рассматривается значение и развитие опытных установок на пивоваренных з-дах. Хотя на них не удается получить пиво органолептически аналогичное заводскому, опытные установки дают возможность выяснить, что влияет на качество пива при переходе на новое сырье или другой режим производства. И. Б.

60135. **Дозатор простой конструкции для суспензии активированного угля. Лингелбак** (A simplified feeder of activated carbon slurry for breweries. Lingelbach Sig), Brewerss Digest, 1954, **29**, № 3, 64 (англ.)

На 1 *кг* активированного угля берут 5 *л* воды и помещают в вертикальный герметизированный сосуд, снабженный манометром и предохранительным клапаном. В сосуд по трубе с эжекционным наконечником вводится под давлением CO_2. Через спец. отверстия в дне сосуда суспензия эжектируется углекислотой в надлежащий трубопровод. И. Б.

60136. **Механизация транспортировки ячменя и солода.**— (Bulk handling of barley and malt.—), Brewers' Guardian, 1954, **83**, № 3, 35—38 (англ.)

Зерновые материалы подвозят к з-ду на автоприцепе с тремя, легко снимаемыми с шасси контейнерами, общей емк. 10 *т* зерна. Разгрузочное устройство со спец. керосиновым двигателем в 2 *л. с.* имеет производительность 25 *т/час*. Описаны пневматические «зернометы» на тележках для обслуживания складских помещений и токовых солодовен. И. Б.

60137. **Об оценке диатомита. Кёрнбах** (Über die Beurteilung der Kieselgur. Körnbach K.), Brauerei, 1954, **8**, № 101/102, 648—652, 654 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматривается фильтрация пива через фильтрмассу, пластины, через диатомит и осветление на сепараторах. Приведены схемы приборов для взмучивания порошков диатомита и кривые оседания частиц в грубом и тонком порошках. Н. Л.

60138. **Скорость прохождения пива через кизельгуровый, пластинчатый фильтры и фильтрмассу и ее влияние на адсорбционную способность различных фильтрующих сред. Хюбенер** (Durchlaufgeschwindigkeiten des Bieres im Kieselgur-, Masse- und Schichtenfilter und deren Einfluss auf die Adsorptionsfähigkeit der verschiedenen Filter-Medien. Hübener Erich), Brauwelt, 1954, Ausg., B, № 14, 197—198 (нем.)

Приведены расчеты скорости и времени прохождения пива через различные фильтры: кизельгуровый (18—180 сек.), фильтрмассу (113 сек.) и пластинчатый (119 сек.), а также соображения об абсорбционной способности этих фильтров. См. также РЖХим, 1956, 45366. А. Е.

60139. **Аппаратура для выщелачивания хмеля в пивоваренном производстве. Лукомский** (Co zyskuje przemysł piwowarski przez stosowanie aparatów do ługowania chmielu. Łukomski A.), Techn. przem. spożywcz., 1956, **5**, № 3, 110—112 (польск.)

Для лучшего выщелачивания хмель загружают в спец. котелок, добавляют воды из расчета 13,34 *л/кг* хмеля и 35,33 *г/кг* Na_2CO_3, доводят до кипения за 15—30 мин., кипятят 30 мин. при 0,5 *атм* и непрерывном размешивании, экстракт вводят в затор за час до окончания варки, а через 15 мин. вводят туда же хмелевый осадок и продолжают варку пива обычным способом. Заводская проверка способа выявила наличие экономии хмеля в пределах 20—30% и отсутствие влияния на органолептич. качества вырабатываемого пива. Котелок для выщелачивания хмеля прост по конструкции и может быть изготовлен на любом заводе. Г. О.

60140. **Оборудование современного розливного цеха пивоваренного завода. Суинскау** (Modern bottling plant. Swinscow A. G.), Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 3, 29—43 (англ.)

Подробное описание бутыломоечных машин-автоматов последних конструкций пяти ведущих фирм США с производительностью до 30000 вымытых бутылок в час; установки для просмотра вымытых бутылок с боков и сверху; розливно-купорочных машин с пропускной способностью в 18000 бутылок в час 5 ведущих фирм США и ФРГ; пастеризаторов, этикетировочных машин; углекислотных установок; ящичновыгружателей и погрузчиков. И. Б.

60141. **Современная техника крупного пивоваренного завода. Ригг, Хансен** (Original design and techniques make the difference in implementing the high-output plant. Rigg W. D., Hansen Rodney), Food Engng, 1954, **26**, № 6, 60—62, 221—222, 225—226 (англ.)

Описываются оборудование и методы произ-ва крупного пивоваренного з-да «Олимпия» в США, выпускающего 900000 *гл* в год. Применена механизация (пневматика) и автоматизация во взвешивании материалов и на внутризаводском транспорте. При сбраживании применяется особый прием, придающий пиву «мягкий» характер — добавляют весьма малое кол-во начинающего бродить пива к выдержанному, с дальнейшей температурной выдержкой. И. Б.

60142. **Новая котельная и розливной цех пивоваренного завода Фипса в Нортемптоне (Англия).**—(Phipps' new boiler house and bottling hall.—), Brewers' Guardian, 1955, **84**, № 5, 61—71 (англ.)

Описанный розливной цех представляет интерес с точки зрения использования заводской площади. Схематически показаны также приемка зерна и передача его к силосам хранения и из них на солодовню. И. Б.

60143. **Применение ионообменников в виноделии. Энгель, Комерцкий** (Über die Anwendung von Ionen-Austauschern in der Weinchemie. Engel F., Komertzky A.), Mitt. Versuchsstation Görungsgew., 1955, **9**, № 12, 183—190 (нем.)

Рассматриваются основы ионообменных процессов, структура и состав катионо- и анионообменников, применяемых для снижения содержания в вине Fe, Ca, K, а также к-т. Способ одновременного введения ограниченного кол-ва ионообменников (И) в вино дает положительные результаты, но практически нецелесообразно, из-за затруднений по обеспечению хорошего перемешивания и последующего извлечения отработанного И. Пропуск вина через слой И легко осуществим, но при наличии заведомого избытка И, особенно в начале процесса, наблюдается ухудшение органолептических качеств вина. Рекомендуется схема, предусматривающая систематическое увлечение определенного кол-ва И, непрерывно движущимся потоком вина, с последующим отделением И в специальных сборниках, и с отбором обработанного вина до сборников или после прохождения его через постепенно нарастающий слой частично отработанного И в сборниках. Для регенерации отработанного И один из сборников периодически выключается. Г. О.

60144. **Новые возможности применения сушеных пивных дрожжей в пищевой промышленности. Сингрюн, Зимба** (Brewer's dried yeast finds new uses in foods. Singruen Elsie, Ziemba

J o h n V.), Food Engng, 1954, 26, № 10, 50—52, 238 (англ.)

Указывается на противоокислительные свойства пивных дрожжей, способствующих сохраняемости различных пищевых продуктов. Приведена технологич. схема установки для уничтожения горечи дрожжей. И. Б.

60145. Улавливание углекислоты брожения. Х е й н ц е (Gewinnung von Gärungskohlensäure. H e i n z e K a r l), Brauwelt, 1955, B95, № 100, 1659—1663 (нем.)

При сбраживании пивного сусла представляется возможным использовать ~0,1—0,11 *кг* CO_2 на 1 *дкл* вырабатываемого пива. Описывается установка для улавливания CO_2, способов очистки, автоматич. регулировки процесса и методов контроля и учета. Приводятся схемы установок для получения газообразной и жидкой CO_2 и центрифуга для выделения из газов брожения конденсата воды, спирта и масел. Рассматривается экономика использования CO_2 брожения. Г. О.

60146. Глубинный метод брожения при производстве уксуса. К а ш т а л (Submersní octové kvašení. K o š t á l J a n), Průmysl potravin, 1953, 4, № 11, 471—472 (чеш.)

60147. Образование ацетилметилкарбинола при уксуснокислом брожении. Сообщение III. А н т о н и а н и, Ф е д е р и к о, Г о б и с (Sull'origine dell acetilmetilcarbinolo degli aceti di fermentazione. Nota III. A n t o n i a n i C., F e d e r i c o L., G o b i s L.), Chimica, 1953, 29, № 11, 324—325 (итал.)

Экспериментально подтверждено, что 2,3-бутиленгликоль при уксуснокислом брожении может перейти в ацетилметилкарбинол. Однако последний — не единственный источник образования ацетилметилкарбинола, так как он образуется и из других соединений, напр., молочной, фумаровой, глицеринфосфорной и других к-т. Л. П.

60148. Использование изотопа углерода для отличия биологических продуктов от синтетических. Л у к с (Kohlenstoff-Isotop zur Untersuchung von biologischen und vollsynthetischen Produkten. L u x W a l t e r), Orion, 1956, 11, № 5—6, 202 (нем.)

Установлено, что уксусная к-та, полученная биологич. путем из вина или других спиртсодержащих жидкостей, отличается от синтетич. к-ты наличием в молекуле изотопа C^{14}, определением которого удается выявить состав смеси двух упомянутых к-т с погрешностью ±13%. Определение C^{14} осуществляется счетной камерой с применением усилителей, после предварительного перевода исследуемой к-ты в этан электролизом р-ра ее калиевой соли. Предполагается возможность применения описанного метода для отличия любых натуральных пищевых продуктов от синтетических. Г.О.

60149. Наука о виноделии. К у х е л (The science of wine making. K u c h e l R e x), Australas. Manufacturer, 1955, N Ind. Annual, 242, 251 (англ.)

Популярная статья. Н. П.

60150. Вина левобережной части Алазанской долины. П е й к р и ш в и л и И. П., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 19—22

60151. Энометрия, ее современное состояние и роль в предвидении некоторых энтологических процессов. Д е й б н е р (Oenométrie, son état actuel son rôle dans la prévision de certains phénomènes oenologiques (suite). D e i b n e r L é o n c e), Rev. ferment. et inds aliment., 1954, 9, № 5, 196—210 (франц.)

Математич. и статистич. методами выведены ф-лы и графич. выражения различных процессов, протекающих в вине, и различные зависимости. Проведено исследование связи органолептич. свойств вина с его хим. составом. Предложено применение бинома для вычисления возраста хереса в системе солерас. Проведены исследования по предвидению некоторых процессов в вине в отношении органолептич. свойств и стабильности. Рассмотрены ферментация, ее объекты и современное состояние, корреляция между побочными продуктами спиртового брожения и сахаристостью исходного сусла, отношение между алкоголем и продуктами его окисления в процессе окислительного брожения (хересование). Начало РЖХим, 1956, 8558. Н. П.

60152. Сравнительные опыты по экстракции танина из семян винограда. И о н е с к у, М а р т и н (Incercări comparative de extracţie a taninului din sămânţă de struguri. I o n e s c u A l. P., M a r t i n M.), Grădina Via şi livada, 1954, № 3, 56—61 (рум.)

Опыты экстракции танина проводились с цельными сухими семенами после их 6-месячного хранения. Наиболее эффективной оказалась экстракция в течение 24 час. 20%-ным р-ром спирта в пропорции: 4 *кг* 20%-ного р-ра спирта на 1 *кг* семян. Перед вымачиванием свежие семена должны промываться в холодной воде, сухие — очищаются в веялке от посторонних примесей. Хранение полученного р-ра танина производится в сосудах, наполненных до краев при конц-ии спирта не менее 20% (для предохранения от покрытия плесенью). В качестве р-ра для экстракции могут быть использованы вода с добавлением 20% спирта, водка из выжимок с таким же процентным содержанием спирта; не годятся пахнущие водки (сливовая, персиковая и др.). Ю. Р.

60153. Предупреждение забраживания вин в летнее время. М а й е р (Die Möglichkeit von «Sommergärungen» und ihre Verhütung. M a y e r M.), Dtsch. Weinbau, 1955, 10, № 9, 237—239 (нем.)

Описаны причины возникновения забраживания вин в летнее время (повышение т-ры подвала, содержание в вине достаточного кол-ва дрожжей, наличие сахара при незначительном содержании спирта, CO_2 и свободной SO_2) и предложены меры по их предупреждению. Из них наиболее эффективными являются фильтрация через обеспложивающий фильтр и мгновенная пастеризация с применением сепаратора. О. З.

60154. Потребность белых вин в сернистой кислоте. К о х (Der Schwefelbedarf der Weißweine. K o c h J.), Dtsch. Weinbau, 1955, 10, № 13, 343, 345—348 (нем.)

На основании проведенных многочисленных опытов автор приходит к выводу, что сернистая к-та задерживает окислительные процессы в вине и участвует в образовании букета вина. Для немецких белых вин особенно полезно содержание свободной SO_2 (50 *кг/л*) в период брожения. Если вино после брожения содержит сахар, то следует добавлять свободной SO_2 3—4 *мг* на каждый *г/л* сахара для предупреждения забраживания. Ввиду токсичности SO_2 вместо нее рекомендуется для задержки окислительных процессов в сусле пастеризация, а при технологич. обработке и выдержке вина применение *l*-аскорбиновой к-ты — более сильного восстановителя, чем SO_2 и совершенно безвредного. О. З.

60155. Тягучесть вина. Л а г о (Vláčkovateni vína. L a h o L a d i s l a v), Vinařstvi, 1953, 46, № 8, 127—128 (словац.)

«Тягучесть» вина чаще всего встречается у белых слабокислых вин. Это заболевание вызывается жизнедеятельностью анаэробных бактерий, напр. *Bacillus viscofus vini*, плесени *Dematium pullunaus*, а также некоторых видов диких дрожжевых грибков. Для предохранения вина от «тягучести» рекомендуется: при переработке винограда производить тщательный отбор некондиционного, сбраживание сусла из белого

винограда производить при помощи чистых дрожжевых культур. Избыток в сусле азотсодержащих в-в целесообразно удалять добавлением к суслу танина. Е. Ш.

60156. Дифференциация красящих веществ винограда и вин из французских сортов и гибридов. Риберо-Гайон (Différenciation des matiéres colorantes des raisins et des vins des cépages français et hybrides. Ribéreau-Gayon Pascal), Progr. agric. et vitic, 1954, **142**, № 27—28, 18—19 (франц.)

Установлено, что красящие в-ва французских сортов в основном состоят из моноглюкозидов трех антоцианов, более или менее метилированных, среди которых наиболее важен энин, соответствующий производному диметила. Красящие в-ва гибридов, в отличие от французских сортов, состоят в основном из диглюкозидов тех же трех антоцианов. Это различие обнаруживается при растворении в амиловом спирте, в котором моноглюкозиды растворяются хорошо. Результаты исследования позволяют различать вино из французских сортов винограда от гибридного или фальсифицированного вина. Начало см. РЖХим, 1956, 17942. Г.В.

60157. О возможности применения электровосстановления при приготовлении пастеризованного и концентрированного виноградного сусла. Штефанич (O mogućnosti primjene elektroredukcije u proizvodnji pasteriziranog i ugušćenog mošta. Stefanič Ivo), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 8, 219—220 (хорв.; рез. англ., франц., нем.)

При электровосстановлении сусла при помощи угольных электродов окислительно-восстановительный потенциал его понизился до rH 10,5. Общая кислотность уменьшилась на 4,7, активная на 55,7%, кол-во сахара и сухих в-в не изменилось. При электровосстановлении происходит осаждение соединений меди и колл. в-в из сусла. Метод пригоден для понижения степени кислотности и осветления виноградного сусла и других фруктовых соков. А. П.

60158. Предварительные опыты по производственному применению химического способа снижения кислотности виноградных сусел. Ренчлер, Таннер (Erste Erfahrungen mit der chemischen Entsäuerung von unvergorenen Traubenmosten und-maischen in der Praxis. Rentschler H., Tanner H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, № 16, 300—302 (нем.)

Описаны проведенные в производственных условиях опыты по снижению кислотности перед брожением у высококислотных виноградных сусел при помощи углекислого кальция. Приготовленные из этих сусел вина по кислотности были более гармоничными, чем контрольные вина, у которых снижение кислотности происходило во время выдержки. Так как у опытных вин обычно бактериальное кислотопонижение наступало быстрее и происходило интенсивнее, то эти вина становились розливозрелыми раньше контрольных. Предложенный способ гарантирует в большинстве случаев от выпадения винного камня в бутылочных винах. О. З.

60159. Влияние концентрирования виноградных сусел на состав вин. Бёрингер (Der Einfluß der Konzentrierung von Traubenmosten auf die Zusammensetzung der daraus gewonnenen Weine. Böhringer P.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 2, 2, 97—111 (нем.)

Описаны проведенные в производственных условиях опыты по концентрированию виноградных сусел вымораживанием. Охлаждение рекомендуется производить сухим снегом, а не льдом, так как при применении последнего наступает сильное местное переохлаждение, что приводит к большой потере экстрактивных в-в. При концентрировании сусла вымораживанием в нем значительно повышается содержание сахара, яблочной и лимонной к-т, дубильных и белковых в-в. Содержание винной к-ты заметно не изменяется, так как частично происходит выпадение винного камня. Вина, приготовленные из концентрированного сусла созревали раньше контрольных, что, по мнению автора, связано с повышенным содержанием в них дубильных в-в и окислительных ферментов. О. З.

60160. Регулирование процессов брожения. Дюпюи (Les fermentations dirigées. Dupuy P.), Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 65—74 (франц.)

Рассматриваются методы регулирования процессов сбраживания виноградного сусла в отношении: микрофлоры — искусств. повышением конц-ии спирта в начале брожения, применением SO_2 и использованием чистых культур дрожжей; т-ры — расхолаживанием воздухом, льдом, сухим льдом и водою; аэрации, размешивания и давления. Описаны две схемы непрерывного сбраживания виноградного сусла. Г. О.

60161. Оклейка вин до фильтрации. Хуберт (Die Klärung der Weine vor der Filtration. Hubert H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, № 13, 251—252 (нем.)

Для увеличения продуктивности фильтра и улучшения органолептич. свойств вина рекомендуется предварительная их оклейка до фильтрации. Для белых вин следует применять рыбий клей, для красных высококачественных вин — яичный белок. Для обработки грубых вин, в особенности имеющих посторонние привкусы и запахи, и интенсивно окрашенных белых вин рекомендуется желатина. В тех случаях, когда вина содержат мало дубильных в-в, наряду с этими оклеивающими в-вами следует применять и танин. Описана техника оклейки. О. З.

60162. Хранение вина и других спиртных напитков в бутылках. Вальтер (Lagerung von Wein und Spirituosen in Flaschen. Walter Erich), Alkohol-Ind., 1955, **68**, № 21, 518—520 (нем.)

Для предохранения бутылочных столовых вин от бактериального инфицирования их следует хранить в лежачем положении при 9—12° для белых вин и 12—15° для красных. Вермут, сладкие и крепкие вина, водки и коньяки можно хранить как в лежачем, так и в стоячем положении. Все бутылочные вина следует хранить в темноте. Н. П.

60163. Тепловая обработка вин. Барраль (Le traitement des vins par la chaleur. Barral Francisque), Rev. embout. et inds connexes., 1956, № 27, 81, 84—86 (франц.)

Рассматриваются принципиальные основы тепловой обработки вина в отношении: использования тепла для осветления, пастеризации и ускорения процессов созревания вин; аппаратуры для обогрева вин и рекуперации тепла; способов осуществления тепловой обработки вин. Г.О.

60164. Применение холода в виноделии. Ниссен (Die Kälteanwendung in der Kellerei. Nissen R.), Kälte, 1954, **7**, № 12, 344—346 (нем.)

Краткие сведения о применении холода при брожении сусла и осветлении вина. А. Е.

60165. Применение холода при обработке вин. Кишковский (Обработка на вината чрез студ. Кишковски З. Н.), Лозарство и винарство, 1955, 4, № 4, 250—256 (болг.)

Перевод См. РЖХим, 1956, 41698.

60166. Способ поддержания постоянной температуры у вина в отстойниках без рассольных рубашек. Яковлев П. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, вып. 12, 115—121

Предлагаемая установка состоит из остойников без рассольных рубашек, находящихся в блоккамере

с барьером разборной конструкции, термогерметичность которой достигается устройством спец. термосоединений; основания с изоляцией; охладительных батарей из гладких труб, расположенных внутри блоккамеры; контрольно-измерительной аппаратуры, арматуры и рукоятки управления вентилями, расположенными снаружи щитов блоккамеры; декантаторов. Размеры установки — 13,5×5,0×2,6 *м*. Приводятся схемы установки и отдельных его узлов, описание режима работы и преимущества установки. Г. О.

60167. **Холодильные установки в виноделии. Фулон** (Kühlanlagen in der Weinpflege. Foulon A.), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 16, 556—557 (нем.)

Указываются разные случаи применения холода в виноделии: при осветлении и хранении соков, консервировании их с помощью CO_2, для выпадения винного камня, стабилизации вин и улучшения их органолептич. свойств и устанавливаемые компрессоры. О.З.

60168. **Сепаратор «Вестфалия» для осветления сусла и вина.**—Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 2, 54—55

Приводятся описание и технич. характеристика сепаратора фирмы Westfalia Separator (ФРГ). Г. О.

60169. **Определение сахаров в сладких винах. Муто, Тонэгава** (甘味葡萄酒のペーパークロマトグラフィーによの糖の檢出・武藤浩，利根川幹），日本釀造協雜會誌， Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1954, **49**, № 2, 32, 33 (япон.; рез. англ.)

60170. **Поляриметрическое определение яблочной кислоты в сусле в вине. Маттей, Рамюз** (Dosage de l'acide malique dans les moûts et vins par voie polarimétrique. Matthey E., Ramuz A.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 6, 503—508 (франц.)

Метод основан на образовании молибденово-яблочного комплекса, обладающего повышенным удельным вращением. Яблочную к-ту выделяют из исследуемого сусла или вина в виде бариевой соли, после предварительного осаждения виннокаменной к-ты, добавляют молибденовокислый аммоний при определенной кислотности среды, определяют поляриметром угол вращения комплекса и высчитывают содержание яблочной к-ты с помощью диаграммы, построенной по данным показателей угла вращения, добавляемых к искусств. вину, возрастающих кол-в яблочной к-ты. Приводится описание методики определения и способа построения калибровочной диаграммы. Г. О.

60171. **Определение фосфорного ангидрида в винах комплексометрическим методом. Скаво** (La determinazione dell'anidride fosforicanei vini col metodo dei complessoni. Scavo Vito), Boll. Lab. chim. provinc., 1954, **5**, № 2-3, 65—66 (итал.)

200 *мл* вина выпаривают на водяной бане досуха и прокаливают осадок до озоления. По охлаждении извлекают золу водой, прибавляют 4 *мл* конц. HCl и 1 *мл* конц. HNO_3 и кипятят 30 мин. Охлаждают, фильтруют, промывают фильтр 10 *мл* воды, подкисленной HCl. В фильтрате обычным методом осаждают $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$. Осадок растворяют в 10 *мл* разб. HCl, прибавляют 30 *мл* воды, 20 *мл* (из бюретки) 0,1 н. комплексона II, 15 *мл* 2 н. NH_4OH, 4—5 капель индикатора эриохром черного Т и титруют 0,1 н. $MgSO_4$ до перехода окраски из синей в винно-красную. Определенное содержание P_2O_5 в 10 образцах белых и красных вин провинции Апулии составляет 0,103—0,266 *г/л*. Б. А.

60172. **Определение общей кислотности. Гальяну, Тейшейра** (Essai d'acidité totale. Galhano A. B., Teixeira C. G.), Bull. Office internat. vin, 1955, **28**, № 297, VII-e Congrès internat. vigne et vin, 280—288 (франц.)

Сравнивались результаты определения общих к-т в красном и белом винах потенциометрич. и ацидиметрич. (АМ) методами. При АМ использовались в качестве индикаторов: фенолфталеин, фенол красный и лакмусовая бумага. Определения проводились параллельно тремя лицами. В качестве контрольных служили результаты потенциометрич. определения при pH 7. Установлено, что индивидуальное влияние аналитика на результаты определения больше сказываются при АМ определения к-т в красном вине, чем в белом. Максим. отклонения результатов АМ определения для красного вина составили (в %): при фенолфталеине от 0,9 до +5; при феноловом красном от +0,52 до +4,3; при лакмусе от —3,7 до +2,4, а для белого вина соответственно: от —3,92 до +1,55; от 0 до +4,2; от —2,9 до +1,05. Г. О.

60173. **Определение летучих кислот. Гальяну, Тейшейра** (Essais d'acidité volatile. Galhano A. B., Teixeira C. G.), Bull. Office internat. vin, 1955, **28**, № 297, VII-e Congres internat vigne et vin, 270—280 (франц.)

Сравниваются методы Жолма и Казенава по определению летучих к-т вина. Определялись пробы: уксусной к-ты, конц-ии 5—50 *мэкв/л*; молочной к-ты 5,5—55,55 *мэкв/л*; уксусной к-ты 5—50 *мэкв/л* с добавлением молочной к-ты (в кол-ве 5,55 и 55,55 *мэкв/л*), вина с добавлением уксусной к-ты (11,42—30,67 *мэкв/л*), вина с добавлением молочной к-ты (5,55—55,55 *мэкв/л*) и вина с добавлением уксусной к-ты (11,27—25,86 *мэкв/л*) и молочной к-ты (5,55 и 55,55 *мэкв/л*). Установлено, что метод Жолма дает результаты высокой степени точности в пределах 0,5 *мэкв/л*. Метод Казенава с шаром и с применением известковой воды в генераторе пара менее точен, однако приемлем для быстрого определения. Степень точности метода в пределах 1,5 *мэкв/л*. Г. О.

60174. **Применение двунатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты для стабилизации вин с избытком металлов. Кантарелли** (L'impiego del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico per la stabilizzazione dei vini da difetti dovuti ai metalli. Cantarelli Corrado), Riv. viticolt. e enol., 1955, **3**, № 6, 200—207 (итал.)

Для предупреждения металлич. помутнений вин предложены би-, три- и тетранатриевые соли этилендиаминотетрауксусной к-ты (**I**), лучше бинатриевая. Технич. препарат растворим в воде при 20° в кол-ве 11,1%, в 70° спирте — 1%. С тяжелыми и щел.-зем. металлами **I** образует стойкие комплексные соединения, в вине при pH 3—3,5, в следующем порядке «предпочтения»: Cu, Ni, Pb, Co, Fe, Zn. Блокирование кальцием препятствует свертыванию молока. Не токсичен. В виноделии предлагается применение солей **I** в водн. р-ре. Препараты **I** следует апробировать в отношении их безвредности для организма. Н. П.

60175. **Антибиотики и возможность их применения в виноделии. Георгиев, Георгиев** (Антибиотиците и възможностите за тяхната употреба във винарската промишленост. Георгиев Ив., Георгиев Д.), Природа (София), 1955, **4**, № 6, 10—13 (болг.)

60176. **Опыты применения тиамина в виноделии. Паронетто** (Alcune prove sull'impiego della tiamina in vinificazione. Paronetto Lamberto), Riv. viticolt. e enol., 1955, **8**, № 8, 277—282 (итал.)

В производственных условиях изучалось влияние тиамина или витамина B_1 на спонтанное брожение виноградного сусла. Найдено, что тиамин может быть

не только ускорителем, но и регулятором брожения, в миним. дозах он ускоряет процесс брожения, в больших же замедляет его. На т-ру брожения тиамин не оказывает заметного влияния. В некоторых случаях тиамин влияет на уменьшение содержания в вине летучих к-т, а также на увеличение его крепости, вследствие лучшего использования остаточного сахара. Органолептич. исследования также показывают некоторое улучшение вкуса и аромата вина. Н. П.

60177. **Микробиологический способ открытия антисептиков и антибиотиков в бутылочном пиве.** **Моссель** (Une méthode microbiologique de détection des antiséptiques et des antibiotiques dans les biéres en bouteilles. Mossel D. A. A.), Ann. falsific. et fraudes, 1954, 47, № 549—550, 349—357 (франц.)

Разработанный способ основан на опытном сбраживании 100 *мл* исследуемого пива пекарскими дрожжами в кол-ве 100 клеток на 1 *мл* пива, после предварительного добавления к последнему 5 *мл* 50%-ного р-ра глюкозы и 10 *мл* питательного р-ра, различные составы которого приводятся. Брожение должно проводиться в стерильных условиях. Наличие в пиве антисептиков или антибиотиков обнаруживается снижением не менее, чем на 50 % кол-ва выделяемого при брожении газа. Хмель в обычных для пива конц-иях не влияет на результаты определения. Чувствительность метода обеспечивает открытие наличия антимикробных в-в в пиве в пределах, применяемых обычно дозировок. Г. О.

60178 К. **Основы виноделия.** **Простосердов Н. Н.**, М., Пищепромиздат, 1955, 244 стр., 9 р. 75 к.

60179 К. **Виноградные вина и коньяки Грузии.** **Азарашвили П. Б.**, М., Пищепромиздат, 1955, 76 стр., илл., 2 р. 50 к.

60180 К. **Исследование и оценка водки, ликеров, фруктовых соков и сырья для их производства.** **Вальтер** (Untersuchung und Beurteilung der Branntweine, Liköre, Obstsäfte und deren Rohstoffe. Walter Erich, Berlin — Charlottenburg, Knoppke, 1955, 150, XIV S., ill., 12.80 DM) (нем.)

60181 Д. **К определению размеров бродильного отделения в подвалах пивоваренных заводов с учетом удовлетворения потребности в холоде.** **Хупман** (Beitrag zur Größenbestimmung der Brauereiabteilung Gärkeller unter besonderer Berücksichtigung der Kältebedarfsermittlung. Huppman F., Diss. Technische Hochschule, Munchen, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, 96, № 21, 732 (нем.)

60182 Д. **Процесс брожения при приготовлении белого вина.** **Заллер** (Die Gärführung bei der Weißweinbereitung. Saller Walter. Diss. Hochschfür Bodenkultur Wien, 1955, 106 Bl.) (нем.)

60183 Д. **Исследования уксуснокислого брожения.** **Гзур** (Untersuchungen über die Essiggärung. Gsur Johann. Diss. Wien, 1954, 112 Bl.), Oesterr. Bibliogr., 1954, № 17, 12 (нем.)

60184 П. **Способ получения фильтров с очень тонкими порами (для бродильной и пищевой промышленности).** (Verfahren zur Herstellung von Filtern mit großer Porenfeinheit) [Membranfiltergesellchaft Sartorius-Werke A.-G]. Пат. ФРГ 913646, 18.06.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 45, 10313 (нем.)]

Для отфильтровывания микроорганизмов в виноделии, при изготовлении фруктовых соков или сывороток, применяются фильтры, состоящие из слоя (носителя) картона, бумаги, пористой глины, покрытого с одной или с двух сторон слоем эфира целлюлозы; смесь нитро- и ацетилцеллюлозы растворяется в ацетоне или метилацетате с добавкой этилового или бутилового спирта, р-р наносится на носитель и р-ритель удаляется испарением. Н. Р.

60185 П. **Способ сообщения карамельного привкуса пастеризованному солодовому пиву.** **Ферман** (Verfahren zur Erzeugung eines Karamelgeschmackes beim Pasteurisieren von Malzbier od. dgl. Fehrmann Karl) [Holstein und Kappert Maschinenfabrik «Phönix», G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 879082, 13.06.53 [Brauwelt, 1955, 95, № 26, 385 (нем.)]

Для получения желательного для некоторых сортов пива карамельного привкуса доводят разницу т-р между пастеризуемым пивом и нагревателем до 10—40°, напр., при нагревании пива до 65—68° т-ру нагревателя повышают до 75—100°. Воду для обогрева можно заменить паром под давл. 1 *ата* и выше. Предлагаемый способ удешевляет нагревательную аппаратуру, уменьшает площадь нагрева и сокращает время нагревания пива. Способ можно улучшить уменьшением давления при нагревании. Н. П.

60186 П. **Лупулон и гумулон.** **Куроива, Хасимото** (Lupulone and humulone. Kuroiwa Yoshiro, Hashimoto Hiroshi) [Kirin Beer Co.]. Япон. пат. 2976, 29.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 8, 5774 (англ.)]

10 *кг* сухого хмеля экстрагируют 25 *л* трихлорэтилена (I), остаток промывают 5 *л* I и получают 29,4 *л* экстракта, содержащего 1,365 *кг* (99,7%) лупулона (II) и 1,899 *кг* (100%) гумулона (III). Экстракт концентрируют, кристаллизуют из 70%-ного CH_3OH и получают 1,021 *кг* II (74,7%). Из маточного р-ра осаждают III в виде Pb-соли, которую затем превращают в o-$C_6H_4(NH_2)_2$-соль. Из последней обычным способом получают 1,448 *кг* III (76,7%). Л. Г.

60187 П. **Обработка пивного сусла.** **Селигман, Пейн** (Preparation of brewers'worts. Seligman Richard, Paine Stanley W. T.) [The A. P. V. Co. Ltd]. Канад. пат. 507110, 9.11.54

Сусло предварительно нагревают при повышенном давлении в регенераторе, а затем в теплообменнике до т-ры выше точки кипения его при атмосферном давлении. Нагретое таким образом сусло пропускают через регенератор при повышенном давлении, где оно охлаждается до т-ры несколько выше точки кипения при атмосферном давлении и затем подают через регулирующий клапан для понижения давления в испаритель, где оно частично упаривается при помешивании. Патентуется также оборудование для обработки сусла. Оно состоит из бродильного чана; испарителя; регенератора, имеющего каналы с низкой и высокой т-рами; теплообменника; приспособления, соединяющего низкотемпературный канал последовательно с теплообменником и высокотемпературным каналом; трубопровода, соединяющего высокотемпературный канал с испарителем ниже уровня сусла в последнем; регулирующего клапана в трубопроводе и насоса, соединенного с испарителем и с низкотемпературным каналом. И. Б.

60188 П. **Аппарат для наполнения сосудов газированными жидкостями.** **Казильяни** (Apparatus for filling containers with gaseuos liquids. Casigliani N.) [F. A. G. A. Fabbriche Acque Gassate Affini]. Англ. пат. 719349, 1.12.54 [Packaging Rev., 1955, 75, № 101, 113 (англ.)]

Аппарат для наполнения бутылок пивом, минер. водой и другими насыщ. CO_2 жидкостями отличается отсутствием клапанов или кранов, приводимых в действие наружным управлением или внутренним механизмом. Работа наполнителя регулируется вертикальным движением бутылки вверх под головку для наполнения. В наполнителе имеется три вертикальных канала, расположенных треугольником. Один канал открывается у дна резервуара с жидкостью, два дру-

гих в пространство над жидкостью, наполненное CO_2. Когда бутылка поднимается поступательным движением к упругой поверхности головки для наполнения у дна резервуара, газ, заполняющий первым бутылку, будет вытесняться жидкостью до запирания третьего канала, что препятствует дальнейшему выходу газа и прекращает наполнение бутылки. А. К.

60189 П. Процесс производства напитков брожением. Фосселер (Process for the production of a fermentation reverage. Vosseler Otto). Пат. США 2712998, 12.07.55

В водную среду вводят растительные ароматич. в-ва в виде листьев, или экстрактов из них, или смеси листьев и экстрактов, растворяют сахар, добавляют ферменты из клеток *Endomyces magnusii*, *Endomycopsis* и *Sachsia suaveolens*; и этот состав сбраживают. С. С.

См. также: 57084, 57088, 57100, 58210, 58313, 58322, 59188, 59277, 59591, 60574; 17021Бх, 17289Бх, 17737—17739Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

60190. Технический прогресс в пищевой промышленности за 10 лет существования Народной Польши. Сигалин (Postęp techniczny w przemyśle rolno-spożywczym w okresie 10-lecia Polski Ludowej. Sigalin A.), Przem. rolny i spożywdzy, 1954, 8, № 11, 391—394 (польск.)

Начало см. РЖХим, 1956, 38023. Л. Б.

60191. Пищевая технология. Балакришнан, Раджагопалан (Food technology. Balakrishnan S., Rajagopalan R.), Annual Rev. Biochem. and Allied Res., India, 1952, **23**, (1953), 59—63 (англ.)

Краткое изложение научных работ по технологии переработки и хранению растительных продуктов в Индии за истекший год. Т. С.

60192. Достижения в области пищевой технологии в США.— (Foos technology developments in the USA), Food, 1955, 24, № 286, 249—250 (англ.)

Для уточнения веса продукта при расфасовке разработаны электронные контрольно-измерительные приборы, контролирующие работу расфасовочных и разливочных машин. Предварительные опыты по изучению влияния атомного взрыва на консервы в металлич. и стеклянной таре показали, что во всех случаях, при отсутствии повреждения тары, пищевой продукт остается годным к употреблению. Разработан метод получения высококачественных сверхконцентратов виноградного и яблочного соков, хорошо сохраняющихся без замораживания при 23°. Свежий сок подвергают ультрабыстрому упариванию с последующим добавлением в концентраты ароматич. летучих в-в, улавливаемых в процессе упаривания сока. Перед употреблением концентрат разбавляют водою в 7 раз. Разработан новый эффективный метод биологич. очистки сточных вод с молочных заводов. Т. С.

60193. Основы радиационной стерилизации. Робинсон (Some fundamentals of radiation sterilization. Robinson Radcliffe F.), Food Technol., 1954, **8**, № 4, 191—194 (англ.)

Обзор работ о применении рентгеновских и катодных лучей, излучений радиоактивных изотопов для стерилизации пищевых продуктов. Библ. 24 назв. Н. Ч.

60194. Итоги исследований в области стерилизации пищевых продуктов облучением. Миллер, Проктор, Голдблит (Recent developments in radiation sterilization of foods. Miller William C., Jr, Proctor Bernard E., Goldblith Samuel A.), J. Milk. and Food Technol., 1954, **17**, № 5, 159—163 (англ.)

За последние годы установлено, что все типы и виды микроорганизмов могут быть уничтожены ионизирующим излучением, но чувствительность их различна и в общем совпадает с их устойчивостью к нагреванию. Спорообразующие виды бактерий более резистентны, чем не образующие спор. Гибель одноклеточных происходит при прохождении заряженной частицы около клетки или через нее (теория «удара» или «мишени»). С повышением дозы излучения число живых бактерий (спор) снижается в геометрич. прогрессии: $n = n_0e^{-D/D_0}$, где n_0— начальное кол-во микроорганизмов, n —кол-во жизнеспособных бактерий (спор) после облучения дозой D, а D_0— летальная доза. При бомбардировании заряженными частицами происходит ионизация воды: $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$; электрон реагирует с другой молекулой воды и образует отрицательный ион: $e^- + H_2O \rightarrow H_2O^-$; положительно и отрицательно заряженные молекулы воды в свою очередь диссоциируют: $H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH^\circ$; $H_2O^- \rightarrow OH^- + H$. Гидроксильные радикалы являются окислителями, водородные — восстановителями. При отсутствии в р-ре в-в, способных окисляться или восстанавливаться, происходит восстановление молекул воды $H + OH^\circ \rightarrow H_2O$. «Свободные радикалы» являются причиной изменений вкуса и цвета продуктов после воздействия на них ионизирующего облучения. Все типы ионизирующего излучения разрушают микроорганизмы, но каждый из них имеет свои особенности и границы применения. Дается сравнительная характеристика β-лучей, лучей Рентгена, α-частиц, γ-лучей, УФ-лучей. По доступности, безопасности и удобству применения более пригодными признаны γ-лучи (источники—спец. установки и радиоактивные изотопы). В Массачузетском технологич. ин-те проводились успешные опыты стерилизации мяса, рыбопродуктов, овощей и специй с помощью ионизирующего излучения. Положительные результаты получены при стерилизации ионизирующим излучением яиц, зараженных Salmonella (доза 300000 рэф). Молоко и молочные продукты после облучения приобретают нежелательный привкус. Хорошие результаты получены при использовании ионизирующего излучения для уничтожения насекомых (доза 100 000 рэф) и трихинелл в свинине. А. Е.

60195. Новые способы консервирования скоропортящихся органических продуктов. Мольгара (Nuoviorizzonti nella conservazione dei prodotti organici deperibili. Molgara Ettore), Alimentazione, 1953, **3**, № 10, 16—18 (итал.)

Краткие сведения о холодной стерилизации облучением. Л. М.

60196. Об остаточной радиоактивности облученных продуктов. Мейнк (Does irradiation induce radioactivity in food? Meinke W. Wayne), Nucleonics, 1954, **12**, № 10, 37—39 (англ.)

24 элементарных в-ва, наиболее часто встречающиеся в составе пищевых продуктов, облучались γ-лучами от кобальтового источника активностью в 1000 кюри в течение различного времени и затем исследовались на остаточную радиоактивность. Остаточной радиоактивности в облученных в-вах не установлено. Н. Ч.

60197. О пищевой ценности консервированных продуктов. Гуасталла, Пелиццпари (Sul valore nutritivo di prodotti conservati prelevati sul mercato di consumo. Guastalla Mario, Pelizziari Anita), Ind. conserve, 1955, **30**, № 3, 104—107 (итал.)

60198. Объективные методы оценки сырых пищевых продуктов. Часть 2. Люк, Брайтон (Objective methods of raw food evaluation. Part 2. Lueck R. H., Brighton K. W.), Food Inds S. Africa, 1953, **6**, № 4, 40—46, 48—49 (англ.)

Обзор технич. достижений США в консервной пром-сти за последние 12 лет. Библ. 51 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1954, 42430. А. Е.

60199. Оценка качества пищевых продуктов. Смит (Evaluating the quality of processed foods. Smith Howard R.), Food Technol., 1955, **9**, № 9, 453—455 (англ.)

Соображения об установлении шкалы органолептич. оценки пищевых продуктов и обработке материалов дегустаций. А. Е.

60200. Об унификации методов органолептической оценки пищевых продуктов. Хинрейнер (A plea for standardization of organoleptic test methods. Hinreiner Elly), Food. Technol. 1953, **7**, № 10, 419— 420 (англ.)

60201. Высушивание путем возгонки. Томасян (Uscarea prin sublimare. Tomasian Ed.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 9, 10—12 (рум.)

60202. Высокий уровень санитарии на заводах США, выпускающих детские консервы. Гленар, Зимба (Beech-nut's technique is-top preventive sanitation. Glenar Earl A., Ziemba John V.), Food Engng., 1954, **26**, № 4, 57—59, 168, 171 (англ.)

60203. О применении микробиологии в пищевой промышленности. Зейдель (Erkenntnisse der Mikrobiologie in die Praxis umsetzen. Seidel G.), Lebensmittelindustrie, 1956, **3**, № 1, 6—7 (нем.)

60204. О значении применения обеззараживающего облучения УФ-лампами на предприятиях мясной, рыбной и молочной промышленности, в особенности для уничтожения спорогенных аэробов и анаэробов. Шёнберг (Über den Wert der Anwendung von UV-Entkeimungslampen in Betrieben der Fleisch-Fisch- und Milchwirtschaft unter besonderer Berucksichtigung der Beeinflussung schwer abtötbarer aerober und anaerober Sporenbildner. Schönberg F.), Strahlentherapie, 1954, **95**, № 3, 500—505 (нем.; рез. англ., франц.)

УФ-лучи являются наиболее эффективным из известных средств для уничтожения спорогенных микробов, вызывающих порчу продуктов и пищевые отравления. При санобработке цехов, аппаратуры и рабочего инструмента пищевых предприятий особо рекомендуется комбинированное действие дезинфекционных средств (амфолитные мыла, четвертичные соединения аммония) и последующего УФ-облучения. А. Е.

60205. Применение автоклавов для определения устойчивости микроорганизмов к нагреванию в пару. Шмидт, Бок, Моберг (Thermal resistance determinations in steam using thermal death time retorts. Schmidt C. F., Bock J. H., Moberg J. A.), Food Res., 1955, **20**, № 6, 606—613 (англ.)

Дается подробное описание и чертежи лабор. автоклава, приспособленного для проведения опытов по определению термоустойчивости микробов в консервных банках и в пробирках. Приводятся кривые погибания спор (суспензия N. C. A. 1518) в консервах из кукурузы и в фосфатном буфере. А. Е.

60206. Анализ фумигантов. Определение этилендибромида и этиленхлорбромида в воздухе. Кеннетт (Fumigant analysis determination of ethylene dibromide and ethylene chlorobromide in air. Kennett Bruce H.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 13, 691—692 (англ.)

Для определения содержания этилендибромида и этиленхлорбромида в воздухе производится поглощение их 15 сек. взбалтыванием с этиловым спиртом. Для освобождения галоидов р-р кипятится 15 мин. с 1 н. NaOH. Далее р-р охлаждается до 25°, в него добавляется 5 н. HNO_3 и точный объем 0,01 н. $AgNO_3$. Избыток серебра титруется 0,01 н. KSCN в присутствии железного индикатора (20 *г* $Fe_2(SO_4)_3$ и 10 *мл* 5 н. HNO_3 разводятся до 100 *мл* горячей водой). И. С.

60207. Отчет за 1954/55 год Федерального научно-исследовательского института по переработке зерна в Детмолде. 48-й отчет (Jahresbericht 1954/55 der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold. 48 Bericht), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 4, 53—67 (нем.)

Кратко изложены работы по вопросам хлебопечения (аналитич. методы, хлебопекарная способность, тестоведение, выпечка, улучшение качества, хранение и замораживание, витаминизация), а также произ-ва кондитерских изделий для длительного хранения. Приведен список печатных работ сотрудников и сделанных ими докладов. Г. К.

60208. Сушка пшеницы. III. Влияние строения зерна на его свойства при сушке. IV. Сопротивление воздушному потоку слоя зерна. Экспериментальная работа. V. Сопротивление воздушному потоку слоя зерна. Обработка материалов. Мак-Юэн, Симмондс, Уорд (The drying of wheatgrain. III. Interpretation in terms of its biological structure. IV. The resistance to airflow of beds of agricultural products. Experimental work. V. Resistance to air flow of beds of agricultural products. A correlation of results. McEwen Ewen, Simmonds W. H. C., Ward G. T.), Trans. Instn. Chem. Engrs., 1954, **32**, № 2, 115—140 (англ.)

III. Исследовались величины равновесной влажности зерна, полученные методами статич. и динамич. измерения и значение различий этих величин для расчета зерносушилок. Алейроновый слой пшеничного зерна предохраняет поверхность его от высушивания. Другие зерна, имеющие строение, подобное пшеничному, также обладают этим свойством.

IV—V. Проведены опыты по измерению падения давления воздушного потока (скорость 48,8 *м/мин*) при прохождении его через слой зерна (2,5—33 *см*) — пшеницы, овса, ячменя и гороха. Установлено, что увеличение толщины слоя или уменьшение его скважистости вызывает повышение потерь давления. Дается математич. обработка полученных результатов и сопоставление их с существующими теориями. II см. РЖХим, 1956, 34449. А. Е.

60209. Применение холода для обработки зерна. Гак (Le froid et les céréales. Gas A.), Génie rural, 1955, juill. août, numéro spécial, 289—291 (франц.)

Соображения о значении холода для зерна (яровизация зерна и сушка его холодом). Приводится примерный расчет холодильной установки для уменьшения влажности воздуха, с помощью которого производится сушка зерна. Б. З.

60210. О влиянии термической обработки зерна пшеницы на набухание клейковины. Криволапов Ф. Г., Синельникова Л. Е., Тр. Одесск. технол. ин-та, 1955, № 5, 58—60

Исследовалось влияние нагревания пшеницы на набухаемость клейковины на двух партиях зерна с исходной влажностью 12,9 и 17,4%. Нагревание зерна производилось в железных трубках в водяном термостате в течение 60 мин., первой партии— при 69, 73, 78°; второй — при 56, 60 и 70°. Пластинки отмытой по стандарту клейковины набухали в водопроводной воде (20°) в течение 60 мин. Степень набухания проверялась взвешиванием через каждые 10 мин. Контролем служила клейковина из пшеницы, не подвергавшейся нагреванию. Установлено наличие максимума набухания при определенном режиме тепловой обработки (максимум набухания пшеницы→I партии при 73°; II партии — при 62°), который объяснен распадом белкового комплекса с другими небелковыми в-вами зерна. В. Б.

60211. Улучшение хлебопекарных свойств проросшего зерна ржи в процессе его сушки. Л ю ш и н с к а я И. И., А у э р м а н Л. Я., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 4, 34—43

Проведены опыты в лабор. условиях для выяснения возможности исправления хлебопекарных свойств проросшего зерна ржи путем его сушки. Сравнительным определением хим., биохим. и технологич. показателей образцов ржаной муки 96%-ного помола из нормального, проросшего (24,4%) и высушенного проросшего зерна (при конечных т-рах продукта 54, 66, 67 и 70°) установлено, что сушка проросшего зерна ржи при режимах с конечной т-рой зерна 65—70° является простым и эффективным способом улучшения его хлебопекарных свойств. А. Е.

60212. Применение рентгеновских лучей в анализе зерна. З у н и к, П е й с (X-Rays show more than insects. Z u n i c k M. J., P a c e A.), Foos Engng, 1954, **26**, № 5, 64—65, 139—140 (англ.)

При помощи мягких рентгеновских лучей, получаемых от низковольтной аппаратуры (10—25 *кв*, 5 *ма*), можно обнаружить дефекты зерна, семян, бобов какао и кофе, обычно неуловимые при других методах контроля (напр., присутствие насекомых внутри зерен). В 1 час может быть сделано 10—12 определений. Средняя экспозиция 0,5—1,5 мин. Н. Ч.

60213. Применение манометрического термометра ТС-200 для измерения температуры в зерносушилках. Д ж о р о г я н Г., Мукомол-элеват. пром-сть, 1956, № 2, 9—10

Приводится описание и результаты испытания манометрич. термометра ТС-200, состоящего из термобаллона, заполненного насыщ. парами ацетона, капилляра и манометрич. пружины, приводящей в движение стрелку, показывающую температуру. А. Е.

60214. Подземное хранение кукурузы в Танганайке. С у э й н (Underground storage of maize in Tanganyika. S w a i n e G.), E. Afric. Agric., J., 1954, **20**, № 2, 122—128 (англ.)

Зерно кукурузы хранилось 379, 446 и 466 дней в подземных, спец. построенных ямах, емк. ~120 *т*. Установлена лучшая сохраняемость зерна по сравнению с хранением в мешках в обычных складах, при меньших затратах. При колебаниях т-ры зерна в пределах 29,9—35,4° и влажности от 10,8 до 12,4% зерно осталось здоровым после хранения, за исключением небольшого кол-ва подмоченного. Благодаря высокой конц-ии CO_2 (10,25—6,87%) в интер-гранулярном воздухе, образовавшегося при дыхании зерна и удерживаемого в ямах, были уничтожены вредители зерна. В яме с пониженным содержанием CO_2 в небольшом кол-ве сохранился мучной жук. В. Б.

60215. Химия зерна в Англии. К е н т - Д ж о н с (Cereal chemistry in England. K e n t - J o n e s D. W.), Milling, 1955, **124**, № 23, 708, 710, 712, 714 (англ.)

По принятому стандарту мельницы должны вырабатывать пшеничную муку 80% выхода с примерным содержанием в 100 *г* муки (в *мг*): 0,24 витамина B_1, 1,60 никотиновой к-ты и 1,65 железа; удовлетворяющую по цвету 5—6 ед. по шкале цветометра Кент-Джонсона и Мартина. Сообщены результаты опытов по питанию детей хлебом из 100, 85 и 70%-ной пшеничной муки. Для отбеливания муки предложено (англ. пат. 646311) половину всего кол-ва муки, все дрожжи и всю воду по рецепту смешивать в течение 4—8 мин. на спец. тестомесилке со скоростью 350 об/мин, а затем продолжать замешивание обычным способом. Часто при этом добавляют ~0,1% необезжиренной соевой муки. А. Е.

60216. Новое в переработке пшеницы Западной Сибири и Урала. Д а н и л и н А., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1955, № 3, 20—27

На основании эксперим. помолов яровой мягкой пшеницы, проведенных при различных технологич. схемах и режимах драного процесса, предложена технологич. схема помола с повышением удельных нагрузок на оборудование мельниц. А. Е.

60217. Опыты просеивания продуктов помола при разной относительной влажности воздуха. А н д е р с (Siebversuche bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit. A n d e r s E.), Monatsschr. Nährmittelind. Müll. und Bäck., 1953, 5, № 5, 132—133; № 6, 149 (нем.)

Приводятся эксперим. данные, полученные в лабор. условиях, показывающие, что с увеличением относительной влажности воздуха с 40 до 90% влажность шелковых сит возрастает, севкость их снижается, недосев увеличивается, что приводит к снижению производительности предприятия. Опыты по выяснению влияния набухаемости мучных частиц при относительной влажности 40% и 90% на их просеиваемость с применением металлотканных сит дали аналогичные результаты. Производственный опыт показывает, что наилучший технологич. эффект получается при относительной влажности воздуха 60÷70%. Б. З.

60218. Двухсортный помол пшеницы по короткой схеме. Б а р е р Г., В о р о н к о в П., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1955, № 3, 11—14

Приведены сравнительные данные качества пшеничной муки I и II сортов, полученной при развитой и короткой схемах помола. Отмечены отклонения лишь в содержании клетчатки и в показаниях цветомера. Авторы считают возможным доведение содержания эндосперма в продуктах помола при коротких схемах помола примерно до такой же величины, как и при развернутой схеме. А. Е.

60219. Пути улучшения качества пшеничной муки второго сорта. Е р ш о в а О. А., М а м б и ш И. Е., Т а р у т и н П. П., Т о п г у р В. С., Ч у д н о в с к и х А. В., Вопр. питания, 1955, **14**, № 6, 33—37

Исследовался хим. состав 10 потоков муки, направляемых при современном многосортном помоле пшеницы во II сорт. Наиболее неблагоприятный минер. состав обнаружен в потоках, поступающих с VII драной системы и центрифугала № 6. Наряду с высокой зольностью (2,83 и 3,60% соответственно) образцы, взятые с этих потоков, характеризуются высоким процентом фитинового фосфора (75,58, и 69,90%) и низкими значениями отношения Ca/Mg (0,208 и 0,287); мука с указанных потоков содержит значительное кол-во клетчатки (1,76 и 2,07%) и небольшое кол-во крахмала (58,94 и 58,28%); из этой муки не удается отмыть клейковину, но в то же время в ней обнаруживается наибольшее по сравнению с другими образцами кол-во общего и белкового азота, что авторы объясняют наличием белков, повидимому, типа альбуминов, и малых кол-в глиадина. Содержание витаминов B_1 и PP в муке II сорта составляет соответственно — 2,97—3,92 *мг/кг* и 49,99—55,44 *мг/кг*. Для повышения хлебопекарных качеств муки II сорта авторы предлагают исключить из нее потоки, поступающие с вышеуказанных размольных систем. А. В.

60220. Степень измельчения муки и ее качество. Ш е ф е р, Ш у л ь ц (Feinheitsgrad und Mehlqualität. S c h ä f e r W., S c h u l t z R.), Getreide und Mehl, 1955, 5, № 8, 61—64 (нем.)

Тонко измельченная мука обладает рядом свойств, оказывающих благоприятное влияние на ее хлебопекарные качества. Для получения такой муки предлагается крупку и дунст размалывать на молотковой мельнице двойного действия, при скорости вращения роторов 2000—4000 об/мин с применением пробивного сита 0,5—1 *мм*, при этом измельчаются преимущественно частицы эндосперма, частицы оболочек дро-

бятся в значительно меньшей мере, т. е. происходит процесс шлифовки крупок с их интенсивным измельчением. Об этом свидетельствуют показания зольности муки одинаковых фракций крупности до и после измельчения на такой мельнице. Так, напр., зольность фракции муки с частицами до 400 μ была 0,92%, после измельчения 2,17%. В то же время зольность фракции муки с частицами 225 μ и меньше осталась в пределах 0,46—0,54%, т. е. в крупной фракции доля частиц эндосперма значительно снизилась. Б. З.

60221. Приготовление и применение муки из семян хлебного дерева. Сиддаппа, Бхатия (Preparation and uses of jack seed flour. Siddappa G. S., Bhatia B. S.), Bull. Cent. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, 5, № 1, 3 (англ.)

Приводятся данные хим. состава семян (Artocarpus integrifolia) и краткие сведения о способе приготовления из них муки с результатами выпечки хлебных изделий из смеси с пшеничной мукой. А. Е.

60222. Методы химической технологии в пищевой промышленности. Усовершенствование способов перемещения и хранения муки. Локвуд, Вулл (Chemical engineering methods in the food industry. Developments in handling and storage of flour. Lockwood J. F., Wool C. H.), Chemistry and Industy., 1954, № 37, 1128—1134 (англ.)

Усовершенствования способов перемещения и хранения муки заключаются в замене механич. перемещения продуктов пневматическим и замене перевозки хранения муки в мешках перевозкой и хранением на хлебозаводах насыпью. Указываются преимущества нового вида транспорта. Приведены фотографии цехов мельницы, оборудованной пневматич. транспортом, схемы пневматич. аспиратора и приемки, хранения и перемещения муки до тестомесилок на хлебозаводе, также оборудованном пневматич. транспортом. Г. К.

60223. О содержании α-амилазы в ржаной муке и ее бродильной способности. Глаузен (Über den Alpha-Amylasegehalt in Roggenmehl und die Gärfähigkeit des Mehles. Glausen W.), Brot. und Gebäck, 1954, 8, № 8, 120—123 (нем.)

Исследовано 6 образцов ржи различного происхождения на содержание α-амилазы (I) и газообразующую способность. Установлено, что в образцах муки с большим содержанием I осахаривание крахмала происходит быстрее, чем сбраживание сахара на спирт и CO_2. Напротив, в образцах муки с малым содержанием I осахаривание крахмала идет медленнее сбраживания сахара. Поэтому газообразование заметно снижается в ходе брожения. Таким образом осахаривание крахмала зависит от I. Протеазы играют известную роль в начале осахаривания, но имеют небольшое влияние на газо- или сахарообразование. А. Е.

60224. Определение клейковины. Мюллер (Kleberbestimmung. Muller Johannes), Mühle, 1955, 92, № 51, 688 (нем.)

Сообщается, что на научно-технич. совещании по химии зерна в Детмольде обсуждался вопрос об определении клейковины как показателя качества пшеницы. Отмечено, что неточности и отклонения при проведении определения следует отнести только за счет отступлений работников лабораторий от установленной методики. Предложено кол-во сырой клейковины относить к весу сухих в-в муки, чтобы уменьшить колебания в зависимости от влажности последней. А. Е.

60225. Об определении кислотности муки. Терье (Sur la détermination du degré d'acidité des farines. Terrier J.), Mitt Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, 46, № 3, 255—257 (франц., рез. англ., нем.)

Кислотность муки обусловливается первичными фосфатами, органич. и аминокислотами. В зависимости от метода и применяемого р-рителя определяемая кислотность муки может меняться в значительных пределах. Предлагается метод последовательного определения в одной и той же навеске муки жирных к-т, экстрагированных эфиром, фосфатов (водорастворимых) и аминокислот (р-ритель формальдегид). Так, напр., залежавшаяся мука 2-го сорта характеризовалась кислотностью жиров 3,5, фосфатов 5,6, аминокислот 1,2 и градусом кислотности 10,3. Свежая мука 1-го сорта, соответственно, 0,8; 2,1; 0,8 и 3,7. Дается описание метода. Б. З.

60226. Испытания хлебопекарных качеств пшеничной муки. Хагберг (Baking tests for wheat flours. Hagberg Sven), Baker's Digest, 1953, 27, № 5, 32—36 (англ.)

60227. О цвете муки. Реттаг (Über die Mehlfarbe. Rettag E.), Mühle, 1955, 92, № 31, 411—412 (нем.)

Отмечается значение фотометрич. метода измерения светлости и цвета муки, теста и хлебного мякиша при помощи электроремиссионного фотометра Цейсса и необходимость проведения сравнительных определений с пробой Пекара. А. Е.

60228. Изменение водопоглотительной способности ячменной крупы при гидротермической обработке. Драгун И. Е., Тр. Одесск. технол. ин-та, 1955, № 5, 86—89

Определялись набухаемость, насыпной объем и водопроницаемость перловой крупы № 1, приготовленной в лабор. условиях обычным способом, и из ячменя, пропаренного при давл. 2 *ати* в течение 30 мин., с последующей сушкой при 60° до первоначальной влажности. Набухание производилось в спец. приборе в течение 17 час., из них 5 час. при 60° и 12 час. при 12—15°, с замерами результатов в различные интервалы. Насыпной объем определялся в цилиндре, водопроницаемость — по наличию или отсутствию сухой части в центре крупинок, извлекаемых из кипящей воды. Набухание крупы из гидротермически обработанного ячменя оказалось вдвое выше, чем обычной перловой крупы; насыпной объем больше на 30%, водопроницаемость также увеличилась. В. Б.

60229. Гистерезис при гигроскопическом равновесии риса-сырца при 25°. Брис (Hysteresis in the hygroscopic equilibria of rough rice of 25° C. Breese Michael H.), Cereal Chem., 1955, 32, № 6, 481—487 (англ.)

Проведенными опытами установлено, что при 25° разница между адсорбцией и десорбцией влаги рисом-сырцом при гигроскопич. равновесии составляет: при 10% относительной влажности— 0,7%, при 20—40%— 1,1—1,5%; при 50—70% — 1,6—1,8%. Рис-сырец, содержащий 12,6—14,1% воды, находится в гигроскопич. равновесии при относительной влажности воздуха 75%. А. Е.

60230. Исследование полировки риса. Колта, Зукал (Rizsfényezési kisérletek. Kolta Rezsö, Zukál Endre), Elelm., ipar, 1955, 9, № 1, 24—28 (венг.)

Изыскивались способы обеспечения долговечности и глянцевитости полированного венгерского риса. При полировке риса необходимо предварительно отшлифовать зерна риса до гладкого состояния и получившиеся при этом мелкие мукообразные обломки риса тщательно удалить. Вместо сахарного р-ра рекомендуется пользоваться смесью р-ров сахара и крахмала в соотношении 1:1. Конц-ия увлажненного р-ра должна составлять 40—45%. Для обеспечения глянцевитости на рисе должно быть 0,7—0,9% сахара, который наносят за 2—3 раза; при одновременном нанесении рис становится липким. Экспериментально доказано, что тальк не дает глянцевитости и его целесообразно расходовать в кол-ве

0,2—0,3% для предохранения зерен риса от склеивания. И. Б.

60231. Рентгенографическое и фотомикрографическое исследование риса. Хоган, Ларкин, Мак-Мастерс (Cereal quality measurement x-ray and photomicrographic examination of rice. Hogan Joseph T., Larkin R. A., McMasters M. M.), J. Agric. and food Chem., 1954, 2, № 24, 1235—1239 (англ.)

Рентгеновская техника успешно применяется для быстрого обследования риса-сырца на поврежденные и незрелые зерна. Радиографич. подтверждение наличия трещин в зернах риса-сырца было получено микрофотографически на препаратах зерен. Улучшенная техника была использована в приготовлении тонких срезов рисовых зерен для изучения их внутренней структуры. Н. Ч.

60232. Изучение развариваемости риса. Смит (Cooking qualities of rice being tested. Smith George T.), Rice J., 1956, 59, № 1, 24—25 (англ.)

Определению развариваемости риса предшествовало механич. испытание образцов на шелушение с фиксацией кол-ва целых зерен. При варке определялось кол-во абсорбированной воды и увеличение объема зерен. Были установлены различия в зависимости от разновидности риса. Иодная и эозиновая пробы были применены для определения типа крахмала в рисе разных сортов. Развариваемость риса зависит от соотношения в его эндосперме кол-в амилозы и амилопектина: разновидности, содержащие преимущественно амилозу, легче воспринимают и отдают воду, чем сорта с преобладанием амилопектина. А. Е.

60233. Заменители риса. Субрахманьян, Бхатия, Сваминатхан, Бейнс (Rice substitutes. Subrahmanyan V., Bhatia D. S., Swaminathan M., Bains G. S.), Nature, 1954, 174, № 4422, 199—201 (англ.)

Рассмотрены экономич. причины поисков и произ-ва заменителей риса. Приводится сравнительная таблица хим. состава риса и некоторых его заменителей. Подробно описан «синтетич. рис» из тапиоки и арахиса, рецептура и технология произ-ва которого разработаны Центр. н.-и. пищевым ин-том в Майсуре (Индия). А. Е.

60234. Химическая физиология вкуса хлеба. Рорлих (Die chemische Physiologie des Brotgeschmackes. Rohrlich M.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, 50, № 8, 201—206 (нем.)

Рассмотрены физиологич. основы восприятий вкуса и запаха и пороги ощущений для различных солей, к-т, спиртов, а также вкусовые и ароматич. в-ва, содержащиеся в хлебе. А. Е.

60235. О черствении хлеба. Бектел (A review of bread staling research. Bechtel W. G.), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1955, 13, № 2, 108—121 (англ.)

Обзор работ с 1852 до 1954 гг. Библ. 81 назв. В. Б.

60236. Значение глицеридов в хлебопечении. Часть I. Влияние добавленных глицеридо-жиров на качество хлеба и мучных кондитерских изделий. Часть II. Влияние собственных масел муки на свойства глицеридо жиров в хлебопечении, фармакологическая оценка последних. Коппок, Куксон, Лейни, Аксфорд (The role of glycerides in baking. Part I. The effect of added glycerinated fats in bread and flour confectionery. Part II. The influence fo flour oils on the behaviour of glycerinated fats in baking, and the effect of natural monoglycerides present in flour oils and baking fats on the pharmacological desirability of using glycerinated fats in baked products. Coppock J. B. M., Cookson M. A., Laney D. H., Axford D. W. E. in part), J. Sci. Food and Agric., 1954, 5, № 1, 8—19, 19—26 (англ.)

Часть I. Проведены опыты приготовления пшеничного хлеба, бисквитов и кексов с применением препарата ГМС (глицериномоностеарата), представляющего собою глицеридо-жир, смесь твердого жира с моно- и диглицеридами стеариновой и олеиновой к-т. Лучшие результаты в опытах с хлебом получены при добавлении 0,3% к весу муки самоэмульгирующегося препарата ГМС, содержащего 34% моноглицеридов и 5% стеарата натрия. При изготовлении бисквитов и кексов найдено, что добавление 0,5—0,1% ГМС от веса всего теста дает продукт лучшей консистенции и структуры. На основании проведенных опытов, предложены физ.-хим. показатели для стандартизации препаратов ГМС. Авторы считают, что предложенные теории не объясняют полностью механизма действия глицеридов, улучшающих качество хлеба и мучных кондитерских изделий. Последнее зависит от состава добавляемого препарата, качества муки и содержащихся в ней масел, тестоведения, способа выпечки и охлаждения готовых изделий. Большое значение имеет влажность и распределение воды и ее связывание крахмалом и клейковиной.

Часть II. Исследовано влияние собственного масла муки на качество хлеба с добавлением и без добавления ГМС. Для этого было выпечено четыре партии пшеничного хлеба из обезжиренной пшеничной муки: I контрольная, II с добавлением 0,18% ГМС; III с 0,18% ГМС и 0,15% масла муки, IV с 0,003% фосфатидов из осадка масла муки. Лучшие показатели по нежности мякиша и объемному выходу хлеба получены с IV. Применение ГМС в отсутствие жиров муки (II) дало отрицательные результаты, но в III качество хлеба значительно улучшилось, хотя объемный выход был ниже, чем у контрольного образца. Установлено наличие моноглицеридов в 1) маслах, экстрагированных из муки 81% помола, 2) в маслах, выделенных из хлеба, и 3) в жирах, обычно применяемых в хлебопечении (методом противоточной экстракции и получением производных 2 : 4 — динитрофенилгидразинов). Рассмотрено применение препаратов ГМС с фармакологической точки зрения: без соответствующего нормирования применение их может принести вред здоровью потребителей. А. Е.

60237. Липоиды муки и улучшение качества хлеба. Куксон, Коппок (Mehllipoide und Brotverbesserung. Cookson M. A., Coppock J. B. M.), Brot und Gebäck, 1956, 10, № 2, 46—48 (нем.)

Рассмотрены различные способы улучшения качества хлеба с применением окислителей и эмульгаторов. Первые, напр. ClO_2 и $KBrO_3$, используют для обработки муки, вторые (лецитин, глицериномоностеарат, жиры) при изготовлении теста. Окислители улучшают качество теста и сокращают время брожения, тем самым улучшая внешний вид хлеба и структуру его мякиша. Эмульгаторы имеют небольшое влияние на тесто, лишь увеличивая его выход, но улучшают мякиш хлеба и увеличивают объемный выход последнего. Отмечено, что в улучшении качества муки с окислителями большую роль играют липоиды муки (фракция, получаемая экстрагированием муки эфиром или CCl_4), так же как и при применении эмульгаторов. Напр., доказано, что эмульгаторы улучшают качество мякиша хлеба только при наличии $\leqslant 25\%$ липоидов муки. Указаны затруднения при теоретич. объяснении механизма действия улучшителей хлеба, в частности из-за невозможности извлечения обычными р-рителями липоидной фракции муки, прочно связанной с белками А. Е.

60238. О соотношении между вязкостью клейковины и физическими свойствами теста. Калюж-

ная А. М., Тр. Одесск. технол. ин-та, 1955, **7**, 151—153

Исследовалось хлебопекарное достоинство сортов мягких пшениц урожая 1952—1953 гг. (мука 70—72% выхода и цельноразмолотого зерна) сопоставлением физ. свойств теста и клейковины. Физ. свойства теста определялись по альвеографу (упругость, растяжимость теста, отношение упругости к растяжимости и удельная работа на деформацию теста (W) в эргах). Клейковина характеризовалась временем истечения по пластометру ПЛ-2 Ауэрмана и Воскресенского. Установлена зависимость между временем истечения клейковины по пластометру и W по альвеографу, представленная графически. Определение качества клейковины по пластометру рекомендуется в качестве косвенного метода для ориентировочной оценки хлебопекарных достоинств пшениц на хлебозаводах и мельницах. Оценка клейковины возможна из цельноразмолотого зерна при тщательном отмывании отрубей, с учетом, что время истечения в 1,5—2 раза больше, чем для муки 72% выхода. В. Б.

60239. **Влияние температуры и консистенции закваски на вкус хлеба и содержание в нем молочной и уксусной кислот. Древс, Штефан** (Einfluß der Sauer-Temperature und Festigkeit auf den Milch- und Essigsäuregehalt sowie den Geschmack des Sauerteigbrotes. Drews E., Stephan H.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 1, 1—4 (нем.)

Для выяснения влияния т-ры и консистенции теста на ход кислотообразования в нем были проведены опыты многофазного тестоведения 4 способами: расчин при 25—26°, 25—26°, 20—23°, 20—23°; выход 200 по всем вариантам; основная закваска при 28—30°, 28—30°, 20—23°, 20—23°; выход 200, 260, 200 160; конечная закваска при 30—32°, 30—32°, 20—23°, 20—23°; выход 220; 160, 220, 160; тесто для всех вариантов при 29° с выходом 160. Схема тестоведения: брожение расчина 5 час., основной закваски — 9 час., конечной закваски 2,5 часа. Опыты проводились с ржаной мукой, начальная кислотность закваски 14,2° (для двух первых вариантов), и 15,2° (для 3 и 4 варианта); для кислотного тестоведения по всем фазам брали 40% муки. В хлебе определяли мальтозу, молочную и уксусную к-ты, влажность, а также органолетич. показатели. Опытами установлено, что молочная к-та образуется быстрее при теплом и мягком ведении основной и конечной закваски. В крутом тесте и при 20—23° молочной к-ты найдено меньше. Наибольшее содержание уксусной к-ты обнаружено при тестоведении на холоду в тесте мягкой консистенции. Колебания в отношении молочной и уксусной к-т лежат в области от 90 : 10 до 70 : 30 и зависят от указанных факторов. При теплом тестоведении получили ароматный хлеб хорошей консистенции, со слабо выраженной кислотностью, особенно из мягкого теста. При холодном тестоведении хлеб получился плохого вкуса, в отдельных случаях излишне кислый. Спец. опытами определено, что ухудшение вкусовых качеств ржаного хлеба наблюдается в случае нарушения отношения молочной к уксусной к-те 50 : 50 за счет большего содержания уксусной к-ты. Кол-во мальтозы в хлебе находится в связи с действием молочнокислых бактерий, т. е. уменьшается при теплом тестоведении и возрастает при холодном. А. Е.

60240. **О кислом тестоведении в летнее время (хранение закваски в холодной воде, применение чистых культур и самопроизвольного брожения). Липман** (Würze, Reinzuchtsauer und Spontansauer. Wege zur Gleichmäßigkeit und Verbesserung der Brotqualität. Lippman A.), Dtsch. Mullerei und Bäckerei Z., 1953, **5**, № 8, 215—216 (нем.)

60241. **Потери сухих веществ и влаги в процессе приготовления хлеба. Щербатенко В. В., Ауэрман Л. Я., Гогоберидзе Н. И.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 4, 127—132

Составлен баланс сухих в-в в произ-ве ржаного формового хлеба из обойной муки весом 1,5 *кг* и пшеничного формового хлеба из муки 2-го сорта весом 1,2 *кг*. А. Е.

60242. **Влияние продолжительности и температуры выпечки на качество хлеба. Шульц, Штефан** (Der Einfluß, von Backzeit und Backtemperatur auf die Brotqualität. Schulz A., Stephan H.), Brot. und Gebäck, 1955, **9**, № 11, 186—189 (нем.)

Даются подробные практические указания, на основании эксперим. материалов, о выборе оптимальных режимов выпечки (продолжительности и т-ры) хлеба в зависимости от сырья и сорта хлебо-булочных изделий. Б. З.

60243. **Технологические расчеты непрерывного процесса приготовления теста. Назаров Н. И.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 4, 86—95

Приводятся ф-лы для расчета производственной рецептуры на 100 *кг* муки для опарного теста разных видов, для ржаного теста, а также для расчета производственной рецептуры и оборудования при непрерывном приготовлении теста. А. Е.

60244. **Автоматическая установка для дозирования воды и соли при замешивании теста. Ванецкий А., Лемперт Э.** Мясная индустрия СССР, 1955, № 6, 5—8

Изложены общая схема установки и порядок работы ее. Установка может быть использована при замешивании теста для пельменей и пирожков. В. Г.

60245. **Новая шкала хлебопекарной оценки. Томас** (Neue Brotbeurteilung. Thomas Berthold), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 7, 6—7 (нем.)

Предлагается внести изменения в шкалу балловой оценки хлеба по Нейману: вкусу, пористости и эластичности мякиша хлеба дать большое кол-во баллов. Б. З.

60246. **Добавка сухого обезжиренного молока к хлебу и белому печенью в зарубежных странах. Кочера** (Beimischung von Magermilch zum Brot bzw. Weißgebäck in anderen Ländern. Koczera Franz), Österr. Milchwirtsch. 1954, **9**, № 16, 230—231 (нем.)

Установлены нормы кол-ва сухого обезжиренного молока, добавляемого в хлеб и печенье. См. также РЖХим, 1955, 4908. Л. К.

60247. **Сахар в хлебопечении. Джэк** (Sugar in bread. Jack A. D.), Australas. Baker and Millers'J., 1954, **57**, № 688, 39, 41; S. Afric. Baker and Miller, 1954, **22**, № 4, 7—9 (англ.)

В хлебопечении рекомендуется применять левулезу и инвертный сахар, которые имеют преимущество перед другими сахарами: задерживают черствение хлеба и способствуют получению тонкой, нормального цвета корки. Ф. Г.

60248. **Использование соле-дрожжевых растворов для изготовления хлебо-булочных изделий. Бунцель** (Ergebnisse mit der Salz-Hefe-Lösung. Bunzel K.), Bäcker und Konditor., 1955, **9**, № 7, 8 (нем.)

Для сокращения расхода дрожжей в хлебопечении были испробованы соледрожжевые р-ры, приготовленные по следующей рецептуре: 5 *кг* дрожжей и 3 *кг* соли растворить в 30 *л* воды и оставить на 5 час. Замес теста производить при 27° с расстойкой в 3—4 часа. Для замеса теста из сортовой муки кол-во дрожжей можно сократить на 1 *кг*. Полученные хлебо-булочные изделия были высокого и хорошего качества Б. З.

60249. **Консервирование срезов хлебо-булочных изделий. Гутгезелль** (Das Präparieren von Klein-

und Großgebäck. Gutgesell Otto), Brot und Gebäck, 1955, 9, № 11, 194—195 (нем.)

Приводятся указания по приготовлению срезов хлебов и хлебо-булочных изделий с сохранением их формы, структуры и пористости для консервирования в виде экспонатов. В качестве консервирующих средств рекомендуются 30%-ные р-ры формальдегида и муравьиной к-ты. Для лучшего сохранения наиболее ценных образцов конц-ию увеличивают. Консервирование срезов производят между двумя стеклами с заливкой парафином. Б. З.

60250. **История кондитерского производства. Кинг** (Candy-past, present and future. King James A.), Indian Sugar, 1955, 5, № 9, 463, 466—467 (англ.)

Рассмотрена история кондитерского произ-ва с 16 века (и ранее) и до настоящего времени. Обсуждается ряд вопросов по улучшению современного состояния произ-ва кондитерских изделий. Приведена рецептура и описан способ приготовления новых сортов кондитерских изделий. В. Н.

60251. **Жиры для мучных кондитерских изделий.—** (Bakery fats.—), Milling, 1954, 123, № 1, 8—10 (англ.)

Обзорная статья по внедрению гидрогенизированных жиров для произ-ва лучших кондитерских изделий за последние 15 лет. Ф. Г.

60252. **Приготовление сдобного печенья. Рюквардт** (Herstellung von Dauerbackwaren. Rückwardt Günter), Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 3, 13—15 (нем.)

Рецепты и указания по изготовлению теста для сдобного печенья. Напр., рецепт чайного печенья: 1 *кг* пшеничной муки высшего сорта, 700 *г* коровьего масла, 350 *г* сахара, 1 яйцо, 10 *г* лимона (цедра с сахаром 1 : 1), 3 г соли. А. Е.

60253. **Шоколадные кексы. Харкин** (Chocolate goods. Härkin Wm). Australas. Baker and Millers' J., 1955, 58, № 702, 89—92 (англ.)

Приводятся рецептуры и технологич. режим приготовления различных шоколадных кексов, кремов, глазури и начинки. Л. Т.

60254. **Сравнение качества бисквитов, изготовленных из свежих яиц и из сухого белкового порошка. Карлин** (Egg solids vs fresh eggs for angel cakes. Carlin Frances), Poultry Process. and Market., 1954, 60, № 6, 14, 26, 27, 29, 30, 31 (англ.)

Массовая дегустация показала, что бисквит, изготовленный из сухого белкового порошка, не уступает по качеству бисквиту, изготовленному из свежих яичных белков. Т. С.

60255. **Выживаемость стафилококков и сальмонелл в пудингах и заварных кремах, изготовленных на яичном порошке, экспериментально зараженном данными микроорганизмами. Кинтнер, Мангел** (Survival of Staphylococci and Salmonellae in puddings and custards prepared with experimentally inoculated dried egg. Kintner Treva C., Mangel Margaret), Food Res. (Chicago), 1953, 18, № 5, 492—496 (англ.)

Показано, что в процессе изготовления пудингов и кремов, при нагревании до 78—86°, не происходит полного разрушения микроорганизмов, но временно приостанавливается их дальнейшее развитие. При 91—93° погибают все микробы, которыми был искусственно заражен яичный порошок, входящий в рецептуру изделий. Т. С.

60256. **Определение жира в какаопродуктах. Клейнерт** (The estimation of fat in cocoa products. Kleinert J.), Rev. internat. chocolat, 1955, 10, № 11, 440—448 (англ.)

Описаны 4 метода: 1) международный — навеску какаопродукта (КП) обрабатывают при нагревании 4 н. HCl, фильтруют через мокрый фильтр, который высушивают вместе с осадком в течение 6 час. при 100—101° с последующим извлечением жира в аппарате Сокслета. 2. Перколяционный — навеску КП, помещенную в гильзу или завернутую в фильтровальную бумагу, экстрагируют р-рителем в экстракторе Хохштрассера. Способ аналогичный Сокслету. 3. Центрифужный — 2 *г* тонкоизмельченного КП взбалтывают 10 мин. с 40 *мл* этилового или петр. эфира в центрифужной пробирке, центрифугируют 15 мин. при 1200—1400 об/мин., сливают эфирную вытяжку во взвешенную колбу, повторяют извлечение. Р-ритель отгоняют, остаток высушивают и взвешивают. 4. Рефрактометрический, основанный на измерении n^{20} D р-ра жира в монобромнафталине. Приводятся сравнительные результаты определения жира в КП всеми четырьмя методами и сравнение результатов определения жира рефрактометром при различных n^{20} D и d^{20}_{20} для масла какао. Приводятся таблицы с результатами испытаний. Для определения жира в КП при пользовании формулой Лейте рекомендованы следующие константы для масла какао: $n^{20}D$ 1,4647 и d^{20}_{20} 0,913, при навеске КП — 2,0 *г* и при 3 *мл* монобромнафталина. Б. К.

60257. **Определение сахарозы и лактозы в шоколаде. Раймонд** (Détermination du saccharose et du lactose dans le chocolat. Raymond P.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, 46, № 3, 246—250 (франц.; рез. англ., нем.)

В результате сравнительного испытания методов определения сахарозы и лактозы в шоколаде (Борги, Поттера и Эшмана и Люф-Шорля) предлагается для определения сахарозы модификация метода Борги (после осветления нейтр. р-ром Карре получают р-р, в котором определяют сахарозу поляриметрически до и после кислотного гидролиза), а для определения лактозы — метод Поттера — Эшмана с восстановлением 2-валентной меди и определением последней после растворения в азотной к-те при помощи 0,02 н. комплексона (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты). Б. К.

60258. **К определению сахаров в шоколаде. Сообщение 2. Штрёйли** (Zur Zuckerbestimmung in Schokolade. 2. Mitteilung. Streuli Hans), Rev. internat. chocolaterie, 1953, 8, № 10, 271—272, 274—276 (нем.)

Рассмотрены методы качеств. определения сахара (цветные р-ции, хроматография на бумаге) и колич. определения общих сахаров и сахарозы (прямой и непрямой поляриметрич. методы). Сообщение 1, РЖХим, 1954, 15071. А. Е.

60259. **Изучение физических свойств шоколада. 1 сообщение. Жидде, Эльи. 2 сообщение. Шубигер, Эльи** (Etudes des propriétés du chocolat. I-ère communication. Giddey C., Egli R. H. II-e communication. Schubiger G. F., Egli R. H.), Rev. internat. chocolat, 1955, 10, № 9, 334, 336—338, 340—341 (франц.; рез. англ., нем.)

Описываются два метода: 1. Термопенетрометрический: металлич. игла под постоянным грузом давит на шоколад или твердый жир и проникает в глубину (P) образца, размягчение которого зависит от т-ры (T). Отношение P : T показывает величину погружения иглы в образец при повышении T на 1°. Кривая P = f (T) характеризует свойства шоколада. Приводятся описание устройства автоматич. термопенетрометра и график кривых зависимости проникновения иглы (в *мм*) от т-ры (18—28°) для нормального молочного и с добавлением растительных жиров шоколада, при подъеме т-ры на 1° в 3 мин. Перед испытанием шоколад нарезают в виде четырехугольников, которые в кол-ве двух-трех штук помещают друг на друга

в цилиндр прибора, что позволяет игле проникать на глубину до 3,8 *см*. В отличие от обычного пенетрометра, термопенетрометр характеризует пенетрацию как функцию т-ры и дает весьма интересные результаты для шоколада и твердых жиров. 2. Измерения сопротивления шоколада изгибу. Описываются методы определения сопротивления шоколада на изгиб и излом и устройство приборов. Статич. метод определения на изгиб состоит в измерении величины усилия в *кг*, приложенного к середине плитки шоколада в виде параллелепипеда, покоящейся на двух опорах. Прибор для испытания шоколада на излом аналогичен прибору, применяемому для контроля стали. Результаты испытаний приводятся в виде таблиц. Б. К.

60260. Непрерывнодействующий обжарочный аппарат. Гирарделли, Шеффман (Continuous hot-air roaster. Ghirardelli Harvey T., Sheffman John), Food Engng, 1954, **26**, № 4, 85 (англ.)

Описан аппарат вертикального типа для непрерывной обжарки бобов какао и других ядер. Бобы с требуемой скоростью проходят сверху вниз по металлич. шахте с отверстиями в стенках и омываются горячим воздухом, нагреваемым паровыми калориферами. Бобы можно нагревать до 150°. В нижней части аппарата воздух охлаждает обжаренные бобы. При размерах аппарата 1,2 × 3,7 × 3,7 *м* имеем производительность ~1 *т/час*. Степень обжаривания или высушивания автоматически регулируется. В. Р.

60261. Поддержание требующейся влажности воздуха при хранении плодов в холодильных камерах. Делаланд (Maintien du degré hygrométrique dans les chambres froides à conservation de fruits. Delalande André), Rev. prat. froid, 1954, **10**, № 8, 27—30 (франц.)

60262. Методы переработки цитрусовых плодов. Хартман (Verarbeitungsmethoden der Zitrusfrüchte. Hartmann G.), Alkohol-Ind. 1954, **67**, № 14, 356—357; № 15, 377—379 (нем.)

Краткие сведения о промышленной переработке апельсинов, мандаринов, лимонов, померанцев, бергамотов, пампельмусов, цедратов, в частности о методах осветления цитрусовых соков. См. РЖБиол, 1956, 39877 А. Е.

60263. Изменения в плодах при их сушке или дегидратации. Раду (Schimbarile suferite de fructe in timpul uscarii și dehidratarii. Radu I. F.), Grădina, via și livada, 1955, **4**, № 9, 36—47 (рум.)

Подробно описана технологич. схема сушки фруктов на солнце и в сушилках. Рассмотрены физ.-хим., биологич. и органолептич. изменения плодов, происходящие при сушке, а также оптимальные условия для хранения готовой продукции. А. М.

60264. Фруктовые соки в Италии. Бертуцци (I succhi di frutta in Italia. Bertuzzi Alberto), Ind. conserve, 1953, **28**, № 4, 264—268 (итал.)

Краткое описание методов консервирования фруктовых соков. Отмечается большое значение быстрого замораживания соков и отвергается изготовление соков в порошке. В целях сохранения качества рекомендуется добавлять аскорбиновую к-ту (до 300 *мг* на 1 *кг* готового продукта). А. М.

60265. Изменение коллоидно-химических свойств виноградного сока при различных способах его осветления. Рогачев В. И., Балясная И. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та консервной пром-сти, 1954, № 3, 120—128

Показателем высокого качества виноградного сока является его полная прозрачность. Для оценки степени осветления сока может служить седиментационный анализ. Опыты показали, что наиболее эффективным способом осветления является оклеивание танином и желатиной. На втором месте стоит осветление нагреванием до 85°. Наименее эффективно ферментативное осветление. Замораживание сока ускоряет выпадение осадка (коагуляция белков виноградного сока). Н. М.

60266. Разбавление водой и подкисление при производстве виноградного сока. Кутзе (The dilution and addition of acid in the manufacture of grape juice. Coetzee W. H. K.), Farm S. Africa, 1955, **30**, № 352, 341—344 (англ.)

Африканские сорта винограда вследствие высокого содержания сахара (22,4%) и низкой кислотности (0,224%; pH 4,18) непригодны для произ-ва виноградного сока. Подкисление виноградного сока (сорт hanepoot) лимонной к-той и разбавление водой позволили получить наиболее благоприятное сочетание к-ты (0,4—0,5%; pH 3,5—3,6) и сахара (16—17%). Показано, что вкусовую кислотность сока определяет не общее содержание к-ты, а величина pH. Между общей кислотностью сока и величиной pH не имеется строгого соответствия, так как величина pH при одном и том же содержании к-ты зависит от буферных свойств сока. Е. К.

60267. Каротиноиды апельсинов. Полиоксидные каротиноиды апельсинного сока из сорта Валенсия. Керл, Бейли (Orange carotenoids. Polyoxygen carotenoids of Valencia orange juice. Curl A. Laurence, Bailey Glen F.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 13, 685—690 (англ.)

Был исследован состав смеси пигментов, содержащихся в свежем соке из апельсинов Валенсия, так как каротиноидные пигменты при хранении продуктов, получаемых из апельсинного сока, могут быть источником посторонних привкуса и запаха. Каротиноиды после омыления были разделены на 6 фракций, три из которых были ранее описаны, как дающие сумму 8 компонентов на хроматограмме. Другие три фракции дали 17 компонентов, 10 из которых были различными ксантофиллами, а остальные 7 — стереоизомерами. Для некоторых компонентов было высчитано их приблизительное содержание (в % от общего кол-ва каротиноидов) и получены следующие данные: антераксантин 20, виолаксантин 16, зеаксантин 15, криптоксантин 9, лютеин 7, мутатоксантин 6 и лютеоксантин 5. В. Г.

60268. О содержании летучих кислот и молочной кислоты в плодовом соке. Кох (Zur Frage des Gehaltes der Süßmoste an flüchtigen Säuren und Milchsäure. Koch J.), Flüssiges Obst, 1954, **21**, № 10, 8—9 (нем.)

Приведены данные анализа 263 образцов яблочного сока на содержание летучих к-т и молочной к-ты: 1) среднее содержание летучих к-т < 0,4 *г/л*, молочной к-ты < 0,6 *г/л*; 2) 0,8% образцов содержали летучих к-т>0 4 *г/л*; 8% образцов имели содержание молочной к-ты >0,6 *г/л*, 3) соки, содержащие молочной к-ты >0,6 *г/л*, имели типичный привкус. Предлагается установить наивысшее допустимое содержание в плодовом соке летучих к-т 0,4 *г/л*, молочной к-ты 0,6 *г/л*. См. также РЖХим, 1956, 41783. Н. Т.

60269. Значение ферментативного окисления фруктовых соков. 3. Практическое значение ферментативного каталитического окисления в фруктовых соках.— (Die Bedeutung der enzymatischen Oxydation unserer Fruchtsäfte. 3. Die praktische Bedeutung der enzym katalysierten Oxydationsvorgänge in Fruchtsäften, Schweiz. Z. Obst.- und Weinbau, 1954, **63**, № 23, 469—472 (нем.)

Обзор работ о действии фенолаз в яблочном соке. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 17989. А. Е.

60270. Применение в пищевой промышленности «тонкослойного испарителя» в целях повышения качества

концентратов плодовых соков. Хаушильд (Der Dünnschichtverdampfer in der Lebensmittelindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätsverbesserung von Obstsaftkonzentraten. Hauschild W.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. Hyg., 1953, **44**, № 2, 178—184 (нем.)

Дается сравнительная характеристика некоторых типов испарителей применяемых в пищевой пром-сти для получения концентратов плодовых соков. Показано, что «тонкослойный испаритель» имеет ряд преимуществ. Приведены примеры концентратов, изготовляемых на тонкослойных испарителях. Е. К.

60271 **Широко использовать горчичный жмых для консервирования соков. Лучицкая Е. Н., Морозова А. В.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 8, 47—48

Горчичный сок, полученный по методу Д. М. Гаджиева (Виноделие и виноградарство СССР, 1951, № 1, 44), из обычной столовой горчицы испытывался на ряде предприятий с целью использования его как консерванта для виноградных соков. Образцы, обработанные из расчета 0,4—0,45 *г/л*, имели большую прозрачность и устойчивость против забраживания по сравнению с пастеризованными соками. Ощутимый в начале обработки горчичный тон быстро исчезал. И. С.

60272. **О химическом бомбаже некоторых фруктовых и овощных консервов. Бхатия, Сиддаппа, Лал** (Relative incidence of hydrogen swell formation in some canned fruit and vegetable products. Bhatia B. S., Siddappa G. S., Lal Girdhari), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **4**, № 12, 289 (англ.)

Приводятся данные о кол-ве бомбажных банок (ББ) 7 видов фруктовых и овощных консервов, хранившихся в течение 18—31 месяца и оказавшихся стерильными при бактериологич. испытании. Больший процент (17,7) ББ дали консервы из плодов мангового дерева, имевшие pH 4,0. Консервы из ананасов (pH 3,4), томатный суп (pH 4,5) и картофель с томатом (pH 4,5) совсем не дали ББ. В остальных консервах установлено от 0,6 до 2,1% ББ. На внутренней поверхности ББ обнаружены признаки коррозии. А. К.

60273. **Определение консистенции пюре- и пастообразных пищевых продуктов при помощи потенциометрического вискозиметра. Мак-Коллок, Бевенс** (Measurement of food characteristics. Application of potentiometric rotary viscosimeter to measuring consistency of food purées and pastes. McColloch R. J., Beavens E. A.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 19, 986—990 (англ.)

Консистенцию томатопродуктов (пюре, паста, кетчуп) определяли на потенциометрич. роторном вискозиметре, с двумя типами роторов — прямым вилкообразным и спиральным. Прибор приводится в действие от синхронного мотора пружиной, работающей на скручивание. Перемещение пружины отмечается изменением напряжения или силы тока на шкале, градуированной в сантипуазах по р-ру с известной вязкостью. Результаты испытания показали полную пригодность прибора для пюре и пасты (в том числе картофельного пюре, детских протертых продуктов, фруктовых пюре); при этом устраняются затруднения, связанные с гетерогенным и тиксотропным характером этих продуктов. Описаны устройство, наладка и работа прибора. М. Р.

60274. **Дальнейшие исследования маслянокислого брожения в консервированных томатах. Боуэн, Строн, Мойлс** (Further studies of butyric fermentation in canned tomatoes. Bowen J. F., Strachan C. C., Moyls W. W.), Food Technol., 1954, **8**, № 10, 471—473 (англ.)

Маслянокислое брожение консервированных томатов, вызываемое *Clostridium pasteurianum*, связано с высоким pH продукта. Оно устраняется стерилизацией при 93° в центре банки и снижением pH до 4,0—4,2 путем добавления 0,2% лимонной к-ты при соответствующем подслащивании. К-та должна быть равномерно распределена по всей массе содержимого банки. Ш. П.

60275. **Гигроскопическое равновесие сухих бобов. Уэстон, Моррис** (Hygroscopic equilibria of dry beans. Weston W. J., Morris H. J.), Food Technol., 1954, **8**, № 8, 353—355 (англ.)

Приведены данные равновесной влажности 7 видов бобов при 25° и относительной влажности воздуха от 11 до 75% в течение 2—23 недель хранения. Опыты хранения при влажности 80—98% были прекращены через 6 недель в связи с плесневением образцов. А. Е.

60276. **Приготовление сыра из гуавы. Джайн, Дас, Лал** (Preparation of guava cheese. Jain N. L., Das D. P., Lal Girdhari), Chem. Age India, 1954, ser. 9, april, 88—92 (англ.)

Приводится рецептура и способ приготовления сыра из гуавы (плодов *Psidium Guajava*), получаемого варкой плодовой пульпы с сахаром, солью, лимонной или винной к-той и коровьим маслом до консистенции халвы. А. Е.

60277. **Хранение сырья и продуктов молочной промышленности. Пияновский** (Przechowalnictwo surowców i produktów w przemyśle mleczarskim. Pijanowski E.), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 2, 55—60 (польск.)

Указания по хранению молочных продуктов с краткими сведениями об их термич. обработке. Обзор по литературным источникам. Л. Б.

60278. **Обработка молока при высокой температуре. Каттелл** (The ultra high temperature heating of milk. Cuttel J. R.), Dairy Inds, 1954, **19**, № 11, 917—919 (англ.)

Характерной тенденцией является возрастающий выпуск стерилизованного гомогенизированного молока, произ-во которого достигает 50% от всего молока, поступающего в продажу. Благодаря повышенной усвояемости и сохраняемости оно постепенно вытесняет обычное пастеризованное молоко. В Англии применяются в основном два режима: 1) т-ра 107—110° и выдерживание 30—40 мин. и 2) 135—140° и выдерживание 2 сек. Второй режим устраняет опасность порчи молока в результате жизнедеятельности устойчивых спорообразующих микроорганизмов. При нагревании до 135—140° быстрое образование пригара на поверхности нагрева сильно сокращает продолжительность работы. Найдено, что выведение из аппарата молока, нагретого до 85°, и промежуточное выдерживание ~6 мин. перед нагреванием до 135° уменьшает пригар, делает его более слабым и позволяет довести время непрерывной работы аппарата до 9 час. Устойчивость отложений, образующихся при стерилизации, объясняется связывающим действием протеинов, денатурированных при высокой т-ре. Ультравысокая стерилизация осуществляется в Англии в установках с пластинчатыми аппаратами, в Западной Европе — при помощи трубчатых нагревателей («Уперизация»). Н. Б.

60279. **Новый метод объемного определения жира в молоке при помощи салицилата натрия без центрифугирования. Салерно** (Un nuovo metodo per la determinazione volumetrica della sostanza grassa nel latte con soluzione salina e senza centrifuga. Salerno Alberto), Latte, 1954, **28**, № 5, 275—276 (итал.)

В описанный ранее метод определения жира в молоке (РЖХим, 1954, 27599) внесено изменение, состоящее

в повышении т-ры водяной бани до 95° и уменьшении времени выдержки бутирометра в ней до 30 мин. Расхождение с обычно принятым методом Гербера ⩽0,4%. Б. А.

60280. Новое в области технологии творога. Древес (Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Sauermilchquark-Herstellung. Drewes K.), Dtsch. Milchwirtsch; 1955, 2, № 6, 130—131 (нем.)

Для ускорения процесса выработки творога на небольших и средних з-дах рекомендуется в обезжиренное молоко вносить 4—5% обычной закваски для произ-ва творога или масла, но с добавлением 0,25% закваски на культуре молочнокислых палочек, поддерживая т-ру сквашивания 37—38°. При выработке больших кол-в творога следует вносить 1—1,5% закваски на культуре молочнокислого стрептококка и термофильной молочнокислой палочки, поддерживая т-ру сквашивания 41—42°. Длительность сквашивания в первом случае ∼5 час., во втором 3—4 часа. Влажность готового творога 68%, кислотность 350—475°. Творог предназначен для выработки кисломолочных сыров. Г. Т.

60281. Открытие триацетина при помощи хроматографии на бумаге. Черутти, Тамборини (Sul riconoscimento della triacetina mediante la cromatografia su carta. Cerutti Giuseppe, Tamborini Alberto), Ann. sperim. agrar, 1954, 8, № 6, 1723—1726 (итал.; рез. англ.)

Для открытия примеси триацетина (I) в коровьем масле образцы последнего обрабатывают по Рейхерт-Мейсслю. Р-р летучих к-т, растворимых в воде, переводят в NH_4-мыла́ и хроматографируют восходящим методом на бумаге Шлейхер и Шюлль № 2043 b, применяя в качестве р-рителя смесь равных частей этилового (95°) и изобутилового спиртов, к которой добавлено 1% NH_4OH, уд. в. 0,888. Проявляют после высушивания при 50° 0,05%-ным р-ром бромфенолового синего. Натуральное масло дает 2 пятна с R_f 0,52 и 0,68. Масло с примесью I дает 3 пятна с R_f 0,24, 0,52 и 0,68. Масло + I + дельфиний жир дает 4 пятна с R 0,24, 0,52, 0,60 и 0,68. Б. А.

60282. Промышленное использование молочной сыворотки и пахты. Сенкливье (L'utilisation industlrielle du lactosérum et du babeurre (suite). Sainclivier Marcel), Inds. agric. et aliment., 1954, 71, № 11, 839—845 (франц.)

Приведены данные хим. состава молочной сыворотки и пахты и схемы их промышленной переработки по получению белковых продуктов и лактозы. Библ. 70 назв. См. РЖХим, 1956, 31195. А. Е.

60283. Проектирование молочного комбината. Форслу (Tomorrows food plant. Forslew John H.), Food Engng, 1954, 26, № 4, 127—129, 134—135 (англ.)

Соображения о планировке, архитектурном оформлении и оборудовании молочного комбината. А. Е.

60284. Распад сульфгидрильных групп в мясе под влиянием термической обработки. Фрончак, Пайдовский (Rozklad grup sulfhydrylowych pod wpływen obróbki termicznej w miesie. Fraczek R., Pajdowski Z.), Przem. spozywczy, 1955, 9, № 2, 78 (польск.)

Изучено влияние продолжительности и т-ры термич. обработки на распад сульфгидрильных групп в мясе и качеств. показатели последнего. Распад начинается при 60—70°, при 80° из 100 г мяса в течение 1 часа выделяется 0,04 мг H_2S, при 90° кол-во выделившегося H_2S увеличивается в 7,5, а при 100°— в 12,5 раз. Я. Ш.

60285. Применение препарата папаина для размягчения жесткого мяса, предназначенного для жарения. Хой, Гаррисон, Вейл (Effects of a meat tenderizer on less tender cuts of beef cooked by four methods. Hay Pattie P., Harrison Dorothy L., Vail Gladys E.), Food Technol., 1953, 7, № 5, 217—220 (англ.)

60286. Влияние низких температур и упаковочных материалов на качество мороженного мяса при его хранении. Симпсон, Чжан (Effect of low freezer storage temperature and wrapping material on the quality of frozen meats. Simpson Jean I., Chang Irene C. L.), Food Technol., 1954, 8, № 5, 246—252 (англ.)

Проведено изучение изменений качества мясопродуктов в зависимости от т-ры хранения (—17,8, —29, —34,4, —40°) и упаковки. Установлено, что более низкие т-ры хранения задерживают прогоркание и сохраняют свежий вкус продуктов. Дана сравнительная оценка упаковочных материалов. И. Г.

60287. Природа нежелательного запаха, образующегося при γ-облучении говядины. Бацер, Доти (Nature of undesirable odors formed by gamma irradiation of beef. Batzer O. F., Doty D. M.). J. Agric. and. Food. Chem., 1955, 3, № 1, 64—67 (англ.)

Выделяющиеся из облученного мяса газы улавливались р-рами свинцовых и цинковых солей уксусной к-ты и цианистой ртути. Анализом полученных осадков установлено, что причиной нежелательных запахов являются серные соединения. Найдено значительное уменьшение глутатиона и других сульфгидрильных соединений при облучении мяса. Фракционный анализ говядины показал, что в-ва с нежелательным запахом образуются из некоторых водорастворимых соединений. Н. Ч.

60288. Применение ауреомицина (хлортетрациклина) для предупреждения порчи битой птицы. Колер, Миллер, Брокуист (Aureomycin chlortetracycline and the control of poultry spoilage. Kohler A. R., Miller W. H., Broquist H. P.) Food Technol., 1955, 9, № 3, 151—154 (англ.)

Описаны опыты по применению р-ров ауреомицина (I) для предупреждения порчи тушек битой птицы при хранении. При погружении тушек на 30 мин. в р-р I (конц-ия 3—10 γ/мл) птица сохранялась свежей в течение большего срока, чем птица, не обработанная I. После погружения тушек на 2 часа в р-р (10 γ/мл) все тушки найдены удовлетворительными после трехнедельного хранения при —3°. Остаточный I в мясе птиц быстро уничтожается обычной кулинарной обработкой, даже когда конц-ия его р-ра в 100 раз больше необходимой. I найден более эффективным по бактерицидному действию, чем окситетрациклин и ахромицин. И. Г.

60289. Кажущийся удельный вес колбасного фарша. Фрейзер (Apparent density of sausage meats Fraser B. W.), Food Technol., 1954, 8, № 7, 341—342 (англ.)

Для определения кажущегося уд. веса полуфабрикатов и готовых колбасных изделий успешно применен цилиндрич. сосуд диам. 216 мм, высотой 457 мм с боковой рукояткой, в которую вмонтирована смотровая стеклянная трубка со скользящей шкалой. Нулевое деление шкалы по мениску устанавливалось, когда сосуд почти наполовину наполнялся водой. Вес образца колбасного изделия делился на объем вытесненной воды и умножался на уд. вес воды при т-ре опыта. Найден кажущийся уд. вес болонской и венской колбас — 0,95; салями — 1,03; сырых свиных сосисок 0,91 и других колбасных изделий и полуфабрикатов, величины которых приведены в таблице. А. О.

60290. Об устранении бактериальной зараженности колбасных изделий в процессе их изготовления. Кохановский (Możliwości uniknięcia wzrostu

stopnia zakażenia wędlin w czasie procesu technologicznego. Kochanowski Jerzy), Gospod. mięsna, 1954, 6, № 12, 368—370 (польск.)

При исследовании влияния различных факторов на степень заражения колбасных изделий установлено, что при обнаружении большого кол-ва бактерий в готовом продукте причину этого не всегда следует искать в недостаточной чистоте производственных помещений и оборудования, рук рабочих и т. д., но в такой же мере, а, может быть, и главным образом, в дефектах самого технологич. процесса в отношении т-ры и влажности среды, длительности процесса и т. п. Источником заражения могут быть также и приправы. Л. Ш.

60291. **Усовершенствование техники вымешивания фарша. Скрыпник А.,** Мясная индустрия СССР, 1954, № 4, 17—20

Описаны две новые машины для смешивания фарша — двухвальный и трехвальный фаршесмесители-шприцы непрерывного действия, из которых первый предназначен для смешивания колбасного фарша сложной рецептуры с фигурным шпигом, в второй — для приготовления фарша несложной рецептуры (котлетного, пельменного и др.), не имеющего фигурного шпига. Обе машины испытаны на Ленинградском мясокомбинате. Предварительные испытания подтвердили правильность основ, заложенных в их конструкции, выявив в то же время необходимость конструктивного усовершенствования некоторых узлов и деталей. Л. Ш.

60292. **Угнетение *Tyrophagus lintneri* (Osb.) в ветчине. Браун, Блумер, Фултон** (The control of Tyrophagus lintneri (Osb.) in cured hams. Brown W. L., Blumer T. N., Fulton B. B.), Food Technol., 1954, 8, № 6, 300—301 (англ.)

Опытами с пробами ветчины, пораженной клещем *Tyrophagus lintneri* (Osb.), принадлежащим к семейству аскарид, установлена незначительная эффективность инсектисидов ДДТ, пиретрума и арамита. Фумиганты CH_3Br и HCN успешно уничтожали клещей, но последние появлялись вновь через 4—6 недель. Кроме того, применение токсичного газа нежелательно. Выдерживание пораженных проб в течение недели при —18° уничтожало клещей. Облучение дневным светом (2 часа) понижало активность движения клещей, за 6 час. кол-во ползающих клещей снижалось на 25%, за 24 часа на 50%, за 48 час. на 85% и за 72 час. почти на 100%. Помещение проб между двумя лампочками мощностью по 200 *вт* за 1 час снижало кол-во ползающих клещей на 50%, за 2 часа на 75% и за 4 часа почти полностью. Эффективность облучения зависит от т-ры, влажности объекта и интенсивности облучения. Г. Н.

60293. **Распознавание мытых яиц. Томсон** (Detecting washed eggs. Thomson A. G.), Food., 1955, 24, № 281, 61—62 (англ.)

Для распознавания мытых яиц, которые быстро портятся при длительном хранении в холодильниках, рекомендуется метод, основанный на фотохим. действии УФ-лучей на светочувствительную хлоросеребряную бумагу. Проведенные опыты показали, что глубина оттенка и диаметры пятен для мытых и немытых яиц на такой бумаге получаются весьма различными. Так как на одном листе можно получить много отпечатков, то такое испытание может быть проведено достаточно быстро при работе двух человек. С. С.

60294. **Флуоресценция яичного серума. II. Действие специфических бактерий. Брукс, Хейл** (The fluorescence of liquid egg. II. The effect of specific bacteria. Brooks J., Hale H. P.), Food Technol., 1954, 8, № 9, 406—409 (англ.)

Исследовались изменения яиц, зараженных двумя видами *B. pseudomonas* и *Aerobactercloacae*, при хранении при 20° до 18 дней. Наблюдаемая порча яиц сопоставлялась с измерением флуоресценции. Часть I см. РЖХим, 1955, 20313. А. Е.

60295. **Стойкость яичного порошка при хранении. Панкова Ф., Лютикова П., Подлегаев М.,** Мясная индустрия СССР, 1955, № 1, 37—38

Для установления допустимых сроков хранения были проведены опыты хранения свежеприготовленного яичного порошка, расфасованного в банки из белой и черной лакированной жести, картонные коробки, фанерные ящики и стеклянные банки при т-рах: 36—38; 18—25; ±2; —12; —14; —24°. Оценка качества проводилась в начале опыта и через разные сроки хранения по органолептич., физ.-хим. и бактериологич. показателям. На основании полученных результатов, установлена возможность хранения яичного порошка в любой испытанной таре при т-ре от 0° до —24° в течение 3 лет; при т-ре не выше 25° и 60—70% относительной влажности в картонной и фанерной таре в течение 9 месяцев; в герметически укупоренных жестяных банках— до 12 мес., а с применением вакуума при закатке — до 18 мес., при 36° и выше яичный порошок хранить не следует. Л. Б.

60296. **Техника определения изменения вкуса при хранении яичного порошка. Борен, Джордан** (A technique for detecting flavor changes in stored dried eggs. Bohren B. B., Jordan Ruth), Food Res (Chicago), 1953, 18, № 6, 583—591 (англ.)

Описание метода дегустации. Испытуемый яичный порошок подмешивают в разных разведениях к свежим яйцам, из которых приготовляют подлежащий дегустации омлет. Т. С.

60297. **Потребительская оценка качества яичного порошка, обессахаренного ферментативным методом и подкисленного. Хансон, Клайн** [Consumer-type appraisal of whole egg powders stabilized by glucose removal (yeast fermentation) and by acidification. Hanson Helen L., Kline Leo], Food Technol., 1954, 8, № 8, 372—376 (англ.)

Изложены результаты массовой дегустации яичных порошков (ЯП), полученных: 1) путем предварительного сбраживания дрожжами перед сушкой глюкозы, содержащейся в яйцах, и 2) путем предварительного подкисления яиц перед сушкой. Сушку яиц производили в распылительной сушилке. Дегустации подвергали омлет, приготовленный из испытуемых ЯП. При дегустации свежеполученных ЯП оба получили одинаковую оценку. При дегустации ЯП, хранившихся при 38° в герметически укупоренной таре в атмосфере N_2 или смеси N_2 и CO_2, более высокую оценку получил обессахаренный ЯП. Показано, что обессахаренный ЯП с влажностью $<2\%$ возможно хранить в атмосфере N_2 при 38° в течение 18, а подкисленный в течение 3 месяцев. Т. С.

60298. **Определение показателя растворимости яичных порошков. Бишов, Митчелл** (Determination of the solubility index of spray dried eggs. Bishov S. J., Mitchell J. H., Jr), Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 4, 367—372 (англ.)

Излагается принятый в интендантстве Североамериканской армии способ определения показателя растворимости яичных порошков. Приводятся результаты испытаний яичных порошков различных сроков хранения и различной растворимости по описываемому и ранее принятому методам, параллельно дается дегустационная оценка продуктов, изготовленных с применением этих порошков. Метод состоит из следующих операций: 1) растворение точно взвешенного порошка в отмеренном кол-ве 0,9%-ного р-ра NaCl, 2) центрифугирование нерастворенных частиц, 3) осаждение растворенных в-в «реактивом Эсбаша» (20 *г* лимонной

к-ты и 10 *г* пикриновой к-ты на 1 *л* воды), 4) центрифугирование осадка: полученный объем в *мл* является показателем растворимости. Дается описание процедуры испытаний и необходимой лабор. аппаратуры. С. С.

60299. Заменитель яиц «проэй». Гроскопф (Ei-Austauchsmittel «Proei». Groβkopf), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 3, 27 (нем.)

О приготовлении белкового порошка из крови убойных животных, предлагаемого для замены яиц. 10 *г* «проэй» и 40 *г* воды соответствуют 1 куриному яйцу. Длительность хранения продукта в сухом и прохладном помещении 9 месяцев. Указано на возможность полной или частичной замены яиц этим продуктом при изготовлении сдобного печенья, приведены рецепты. А. Е.

60300. Ботулизм — рыбное отравление. Хармсен (Botulismus-Fischvergiftungen. Harmsen Hans), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 4, 97—100 (нем.)

Подробно рассмотрены несколько случаев отравления маринованной сельдью. См. РЖХим, 1956, 34540. А. Е.

60301. О глубоком замораживании рыбы. Хольмлунд (Problem kring djupfrysning av fisk. Holmlund D.), Kyltekn. tidskr., 1955, **14**, № 3, 35—36 (швед.)

Общие сведения по технологии замораживания и хранению салаки. А. Е.

60302. Глубокое замораживание рыбы в желе. Вестергрен (Djupfrysning av fiski gelé. Westergren R.), Kyltekn. tidskr., 1955, **14**, № 3, 36—37 (швед.)

Описаны опыты замораживания макрели при —22° в желе, приготовленном из экстракта водоросли с добавлением молочной к-ты. После тщательного промывания филе рыб, уложенное в коробки из вощеного картона, заливали желе (в кол-ве 25% от веса рыбы) и охлаждали в течение 10—15 мин. В замороженной этим способом макрели не было обнаружено снижения качества после 9 месяцев хранения при —22°. Приведены указания по проведению замораживания рыбы в желе. А. Е.

60303. Потемнение соленой рыбы. Шуан (The browning of salt cured white fish. Shewan J. M.) Food Manufacture, 1955, **30**, № 5, 200—203 (англ.)

Для установления причин потемнения поверхности соленой трески и появления на ней пятен были детально исследованы разные образцы поваренной соли. Установлена зависимость между степенью потемнения и наличием в соли следов Cu. Однако вопрос о роли Cu в процессе потемнения рыбы не совсем ясен Возможно, что потемнение является результатом р-ции типа Майяра, в которой Cu является катализатором Р. К.

60304. Оценка степени порчи засоленного китового мяса. Амано, Томия (鹽藏鯨肉の變質判定に就て. 天野慶之, 富谷章子), 東海區水產研究所研究報告, Токай-ку суйсан кэнкюдзё кэнкю хококу, Bull. Tokai Reg. Fish. Lab., 1953, № 6, 1 (япон.; рез. англ.)

Данные определения летучих к-т (I) и индола в засоленном китовом мясе из Антарктики согласовались с органолептич. оценкой и находились в соответствии с данными определения летучих азотистых оснований (II) (Коэфф. корреляции между I и II равен 0,85). Соответствие I и II показывает, что аммиак образуется в результате дезаминирования аминокислот. Методом Беренса найдено, что в испорченном мясе низшие летучие к-ты, напр. муравьиная, составляют большую часть всего кол-ва к-т, в то время как высшие к-ты, напр. изовалериановая, встречаются в мясе высокого качества. Рекомендуются при оценке соленого китового мяса качеств. определения летучих к-т, особенно муравьиной, а также проба на индол. Г. Н.

60305. Солевая устойчивость морских бактерий. Венкатараман, Сринивасан (Salt tolerance of marine bacteria. Venkataraman R., Sreenivasan A.), Food. Res. (Chicago), 1954, **19**, № 3, 311—313 (англ.)

Из морской воды и скумбрии выделено 134 штамма бактерий, в том числе *Achromobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Sarcina*, *Corynebacterium*, *Bacterium*, *Paracolobactrum*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*. Изучался рост всех указанных бактерий на чистой воде и в р-ре NaCl-разной конц-ии (от 3,5 до 30%) Дается таблица устойчивости. Полученные результаты сравниваются с данными других авторов. И. С.

60306. Свойства мышцы Фогта и распознавание рыб класса Clupeides в жестянобаночных консервах. Прюдомм (Les caractères du muscle de Vogt etela diagnose des Clupeides en boîtes de conserves. Prudhomme M.), Recueil méd. vétérin., 1954, **130**, № 9, 570—573 (франц.)

Под названием сардин *Alosa sardina* Cuv. с нежным мясом появились в продаже консервы из рыб класса *Clupeides Sardinella aurita* C. V. с более грубым мясом. В свежем виде эти рыбы легко отличить друг от друга по строению, окраске головы, плавников, хвоста. В консервах после отделения конечностей, варки, добавления томата эти отличительные признаки исчезают. Между наружными и внутренними тканями расположены мышцы Фогта в виде длинных лент сегментов от жаберной крышки до хвоста. В тушках сардин границы сегментов в брюшной полости отчетливо видны, у *Sardinella aurita* C. V. они не заметны. Для обнаружения мышц тушки на 1 мин. погружаются в кипяток, кожица снимается. Свойства мышц Фогта рекомендуется использовать для обнаружения фальсификации сардин другими классами мелких рыб. А. О.

60307. Новый метод производства льда для хранения рыбы. Шмитт (Neues Eiserzeugungsverfahren für Fischbeeisung. Schmitt H.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 7, 505—507 (нем.)

Дается описание автоматич. льдоделательного аппарата производительностью 3,5 *т* в сутки. Особенностью его является замораживание воды в трубках, охлаждаемых испаряющимся аммиаком. Толщину намороженного льда регулируют временем охлаждения воды, подаваемой непрерывно в трубки. Лед из трубок извлекают путем быстрого нагревания их горячим аммиаком и измельчают до нужного размера в этом же аппарате. Отмечены преимущества аппарата по сравнению с произ-вом блочного льда для использования дробленого льда при хранении рыбы: быстрота получения, гигиеничность произ-ва, экономичность, высокое качество льда. Приводится фото и описание аппарата. А. Е.

60308. Увеличение спроса на растворимые кофейные концентраты. Винокур (What caused phenomenal sales increases? Winokur William), Tea and Coffee Trade J., 1953, **105**, № 3, 16 (англ.)

Отмечается, что усовершенствование методов технологии произ-ва сухих растворимых кофейных концентратов, значительно повысило их растворимость и улучшило ароматичность. Т. С.

60309. Появление в окраске кофе серого оттенка при добавлении к нему сгущенного молока. Часть II. Предупреждение посерения антикоррозийными алюминиевыми прокладками в луженых банках. Мор, Мертен (Das Grauwerden von Kaffee beim Weissen mit Kondensmilch. Teil II. Die Verhinderung des Grauwerdens durch korrosionshemmende Aluminium-Einlagen in der verzinnten Dosen. Mohr Walter,

M e r t e n Dietrich), Milchwissenschaft, 1954, **9,** № 7, 226—228 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Установлено, что наличие Fe в сгущенном молоке в кол-ве 6 γ/г вызывает посерение кофе при добавлении к нему молока вследствие р-ции дубильных в-в кофе с Fe. Проведенными опытами подтверждено защитное действие Al против перехода Fe из луженых банок в сгущенное молоко. Часть I см. РЖХим, 1955, 4909. А. Е.

60310. Обработка свежеубранных табаков непосредственно ферментацией. Т р и ф у, М и х а й л о в и ч, Д и м о ф т е (Fermentarea direct din verde. T r i f u J. S., M i h a i l o v i c i I. C., D i m o f t e N.), Bul. tutunului, 1953, **40,** 3—12 (рум.; рез. русс., франц.)

Предлагается новый метод обработки свежеубранных табаков, в котором томление, сушка и ферментация объединены в один непрерывный процесс, проводимый в спец. помещениях с установкой для создания оптимальных биохим. условий. А. М.

60311. Определение содержания никотина и норникотина в разновидностях сортов табака и гибридах. Л е г р о (Détermination des taux de nicotine et de nornicotine de quelques variétés de tabac cultivées dans le pays et de quelques hybrides à l'étude à la station. L e g r o s R.), Bull. Inst. agron. et stat. rech. Gembloux, 1954, **22,** № 3—4, 235—240 (франц.)

Описан метод определения кол-ва никотина и норникотина в табаке, применяемый научно-исследовательской станцией в г. Жемблу. Метод заключается в отгонке струей пара алкалоидов (никотина и норникотина), вытесненных щелочью. В половине полученного отгона осаждаются никотин и норникотин кремневольфрамовой к-той. Остальную часть отгона обрабатывают уксусной к-той и азотистокислым натром. Образуется нитрозопроизводное норникотина, не летучее, с водяным паром. При повторной перегонке паром из подщел. р-ра отгоняется только никотин, который затем осаждают кремневольфрамовой к-той. По разнице в весе кремневольфраматов определяют содержание норникотина. Кремневольфрамат никотина представляет собой блестящие пластинки, а кремневольфрамат норникотина — гранулы; оба кремневольфрамата легко различаются между собой. Установлено, что в ряде сортов (филиппинский, Берлей и др.) содержится преимущественно никотин (1,45—2,99%), а кол-во норникотина незначительно (0,21—0,39%); другие сорта (ряд гибридов и линий станции, а также сорта Форхейм и Шарьер), наоборот, содержат преимущественно норникотин (1,1—2,99%), тогда как содержание никотина в них составляет лишь 0,08%—0,68%. Г. Д.

60312. Сухие растворимые приправы. Х о х о ф (Dry sulubles versatile seasoning agents. H o h h o f E. J.), Food Eng., 1954, **26,** № 6, 83—84, 137—138 (англ.)

Сообщается о составе, преимуществах, способах произ-ва, упаковки и хранения сухих растворимых приправ. А. Е.

60313. Список безвредных пищевых красителей. Сообщение 4. (Lista de colorantes no peligrosos en alimentos.—) An. bromatol., 1954, **6,** № 3, 277—283 (исп.; рез. англ.)

Описание красителей, признанных безвредными Союзом германских химиков. Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 56755. А. Е.

60314. Хроматография на бумаге синтетических красителей, применяемых для пищевых продуктов. I. Желтые и оранжевые водорастворимые красители. Ч а р р о (Cromatografia—papel de los colorantes sinteticos de interes bromatologico. I. Colorantes amarillos y anaranjados solubles en agua. C h a r r o A.), An. bromatol., 1953, **5,** № 3, 359—373 (исп.)

Для определения желтых и оранжевых красителей в пищевых продуктах применен способ радиальной хроматографии (Analyst, 1950, **75,** 37). Идентификация красителей на хроматограмме произведена по их R_f, цвету флуоресценции в УФ-свете и частным р-циям. R_f красителей определены хроматографированием 0,25%-ных водн. р-ров красителей с р-рителем водой, насыщ. изобутанолом. Для желтых красителей найдены следующие величины R_f: метанилового 0,49; Марциуса 0,84; нафтолового 0,87; тартразина 0,91; аурамина 0; пикриновой к-ты 0,90; тропеолина *00* 0,40; тропеолина *000* 0,67—0,68; метилоранж 0,67, оранжевого *G* 0,92. Водн. экстракты исследованных продуктов должны иметь конц-ию красителей, соответствующую цвету 0,05 н. J для желтых экстрактов и 0,1 н. бихромата для красноватых. При анализе смесей красителей рекомендуется разделение их на основные и кислотные обработкой NH_3 и CH_3COH. В оригинале указаны цвета флуоресценции перечисленных красителей в дневном и УФ-свете. К. Г.

60315. Применение хроматографии для открытия и идентификации красителей, применяемых для подкраски пищевых продуктов. П а н о п у л о с, М е г а л ь д о и к о н о м о с (Application de la chromatographie á la vérification et l'identification des colorants employés dans les denrées alimentaires. P a n o p o u l o s G e o r g e s, M é g a l d o i k o n o m o s J e a n), Chim. analyt. 1954, **36,** № 3, 68—69 (франц.)

Описано определение красного № 2 амаранта в красной икре методом хроматографии на бумаге. А. Е.

60316. Полярографический метод количественного определения сахарина в пищевых продуктах. П р а т т, П а у э р с (A polarographic method for the quantitative determination of saccharin in foods. P r a t t D a n E., P o w e r s J o h n J.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, **37,** № 2, 486—488 (англ.)

Приводится описание метода и результаты определения сахарина в 11 образцах пищевых продуктов и напитков. Предлагаемый метод определяет в среднем 93,7% сахарина. А. Е.

60317. Посторонние химические вещества в пищевых продуктах. Г а б е л ь (Chemische Fremdstoffe in Lebensmitteln. G a b e l), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51,** № 10, 235—237 (нем.)

Обзор современного состояния вопроса о пищевых красителях, консервантах и инсектофунгицидах, рассматриваемых как посторонние хим. в-ва в пищевых продуктах. В. Г.

60318. О популярности синтетических ароматических веществ. К а ц (Synthetics for product flavoring gain in popularity. K a t z A l e x a n d e r), Candy Ind., 1956, **24,** № 1, 7, 17 (англ.)

Краткий очерк о синтетич. душистых в-вах, применяемых в пищевой промышленности. А. Е.

60319. Синтетические пищевые отдушки. Б е н е з е (Synthetic food flavors. B e n e z e t L.), Amer. Perfumer and Essent Oil. Rev., 1954, **63,** № 5, 359—361, 363 (англ.)

Приведены рецепты композиций аромата меда, кофе, коровьего масла, карамели, ванили, рома. См. РЖХим, 1954, 47526. А. Е.

60320. К. Методы анализа пищевых продуктов. Х а р а (榮養食品分析法. 原實, 第一出版. 87 頁, 120 圓), Дайити сюппан, 1954, 87 стр., 120 иен) (япон.)

60321 К. Технология мукомольного производства. К у п р и ц. Перев. с русс. (Malomipari technológia. K u p r i c Ja N. Ford, oroszból. Budapest, Elelmip. Kiado, 1954, 559 l., 2 t. 65 Ft) (венг.)

60322 К. Хлебопечение. Основы и практика. Беньон (Breadmaking: its principles and practice. 3d ed. Bennion Edmund Baron, Oxford, 1954, 411 pp., ill., 6.75 doll.) (англ.)

60323 К. Производство овощных и фруктовых консервов. Банльё (Laboracion de conservas vegetale. (Frutas y legumbres), Banlieu Jaime, Edit. Sintes, Barcelona, 1954, 248 p., congrab., 32,00) (исп.)

60324 Д. Исследование теплофизических свойств зерна. Бобкова Н. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1956

60325 Д. Качественное и количественное определение некоторых азотсодержащих соединений в сыре чеддар, приготовленном из сырого и пастеризованного молока. Силверман (The qualitative and quantitative determination of certain nitrogenous compounds in cheddar cheese made from raw and pasteurized milk. Silverman Gerald. Doct. diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 6, 968—969 (англ.)

60326 Д. Химические процессы при созревании сыра из снятого молока с учетом азота в балансе тирозина и триптофана в период созревания. Бирн (Die chemischen Vorgänge bei der Reifung von Magerkäse unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoff, wie Tyrosin- und Tryptophanbilanz, im Verlaufe der Reifung. Birn Klaus-Jürgen. Diss. Techn. Univ., Berlin, 1953, 62, Bl.), Dtsch. Nationalbibliogr, 1954, **B.**, № 21, 1760 (нем.)

60327 Д. Ветеринарно-санитарная экспертиза пищевых субпродуктов. Чернова А. С. Автореф. дисс. канд. ветер. н., Ленингр. вет. ин-т, Л., 1954

60328 Д. Экстрагирование растворителями мясных и рыбных отходов. Арвидсон (Solvent extraction of meat and fish offal. Arvidson Harold Carl, Jr. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 366—367 (англ.)

60329 П. Метод обработки пищевых продуктов. Дюэкер (Method of treating food stuffs. Dyekjaer Jens Christian Christensen). Пат. США 2712503, 5.07.55

Метод состоит в том, что на поверхности замороженного продукта образуют одновременно слой ледяной глазури и поверх него воздухо-водонепроницаемую защитную оболочку. Продукт подвергают быстрому замораживанию при —20°, затем на поверхность его наносят расплавленный политен, имеющий т-ру∼115°. В результате большой разности т-р мелкие кристаллы льда из внутренних слоев продукта переходят на поверхность, образуя глазурь, на которой затвердевает оболочка из расплавленного политена. Г. Л.

60330 П. Способ приготовления стойких, неизменяющихся пищевых продуктов растительного происхождения. Кетцер (Verfahren zur Herstellung haltbarer, sich nicht verfärbender Zubereitungen von pflanzlichen Nahrungsmitteln. Ketzer Arthur) [Dr. Müllner Cie). Пат. ФРГ 896448, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 26, 5876 (нем.)]

К консервируемому пищевому продукту добавляют соли серной, пиросерной и серноватистой кислот. В. Г.

60331 П. Способ приготовления продуктов для намазывания на хлеб. Комм (Verfahren zur Herstellung von Brotaufstrichmitteln. Komm Ernst). Пат. ФРГ 926462, 18.04.55

К мальтозосодержащему экстракту добавляют пектин или пектиносодержащие в-ва и к-ту и концентрируют до желеобразной консистенции. Напр., 167 *кг* мальц-экстракта ∼40° Bé смешивают с 50 *кг* воды В варочном котле перемешивают до растворения 3,5 *кг* порошкообразного пектина, 2 *кг* винной к-ты и 10 *кг* воды. Р-р слегка кипятят и вводят в него, при постоянном кипении, разбавленный водою мальц-экстракт. Выпаривают до 200—250 *кг*, переливают в посуду, охлаждают 0,5 суток. А. Е.

60332 П. Способ охлаждения банок с консервами в процессе стерилизации в автоклавах непрерывного действия. Уилбер (Method for cooling sealed food containing cans in continuous sterilization processes. Wilbur Paul C.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2676891, 27.04.54

Способ применяется в процессе произ-ва консервов, при котором в закатанных банках остаются неконденсирующиеся газы и создается внутреннее давление, вызывающее бомбаж банок при нахождении их в условиях атмосферного давления. Для предупреждения этого явления при атмосферном охлаждении банок определяют давление, при котором наступает бомбаж банок, и поддерживают т-ру в автоклаве ниже т-ры, способной поднять давление паров жидкости, содержащейся в консервах, до величины, которая поведет к бомбажу банок. При перемещении консервов из автоклава в охладитель верхнюю часть банок охлаждают для частичной конденсации паров жидкости и уменьшения общего давления пара и газов внутри банок; при этом внешнее давление в течение некоторого времени поддерживают приблизительно на уровне давления в автоклаве. С. С.

60333 П. Способ производства муки (Proeuction of flour) [Unga, Ltd]. Англ. пат. 718700, 17.11.54

Для улучшения хлебопекарных свойств муки, получаемой смешиванием различных партий, подвергают спец. обработке партии с низким содержанием клейковины. Поток муки обрабатывают 15—100 *мг/кг* формальдегида, водн. р-ром формальдегида или водорастворимого его полимера или током горячего воздуха, содержащего пары формальдегида. Г. Н.

60334 П. Состав и способ отбелки мукомольных продуктов. Пенн (Composition and method for bleaching milling products. Penn Frederic H.), Канад. пат. 496067, 15.09.53

Состав для отбелки муки состоит из порошкообразной смеси органич. перекиси, обладающей значительными отбеливающими свойствами, напр. перекиси бензоила, углекислой соли щел.-зем. металла, содержащего на 1 моль 2—10 молей кристаллизационной воды, напр. $MgCO_3$ с 3 молями кристаллизационной воды или $CaCO_3$ с 6 молями кристаллизационной воды на 1 моль соли и безводн. продукта для предупреждения комкования, напр. безводн. $MgCO_3$. Карбонаты металлов вводятся для предохранения от воспламенения органич. перекиси. Б. Г.

60335 П. Метод получения из картофеля рисоподобного пищевого продукта. Этлинг (Verfahren zur Gewinnung eines reisänlichen Nahrungsmittels aus Kartoffeln. Oetling Carl) [Klara Oetling, geb. Kirsten]. Пат. ГФР 916870, 18.09.54 [Stärke, 1955, **7**, № 2, 37 (нем.)]

Из запаренного картофеля противоточной экстракцией спиртом или ацетоном в диффузионной батарее получается неокрашенный пищевой продукт. Эту экстрагированную массу картофеля превращают в пищевой продукт. Для этой цели из продукта удаляют главную массу р-рителя на пресс-шнеке и массу продавливают через матрицу с отверстиями диам. ∼3 *мм*. Выпрессовываемые столбики разрезаются ножом или проволокой на кусочки длиной 7—8 *мм*. Они припыливаются картофельным или кукурузным крахмалом или промываются еще раз высокопроцентным спиртом и затем быстро высушиваются на ленте в токе влажного

теплого воздуха. Получающиеся зерна по величине и внешнему виду подобны зернам риса и при коротком кипячении в воде не распадаются. Выделяющиеся при высушивании пары спирта отсасываются из камеры сушилки и конденсируются. Н. Б.

60336 П. Приготовление хлеба без брожения. Кохо (Production of unfermented bread. Cohoe Wallace P.). Канад. пат. 501974, 4.05.54

После смешения в требуемых кол-вах муки и жидкости к смеси добавляют гранулированную твердую углекислоту и обрабатывают смесь до получения эластичного теста с равномерно распределенными в нем частицами углекислоты, после чего тесто выпекают. Перед выработкой тесто охлаждают до т-ры $\sim 0°$. Добавление твердой CO_2 в тесто можно производить постепенно в течение всего процесса его выработки. Тесто при т-ре $< 4{,}5°$ (но не допуская его замораживания) можно обрабатывать жидкой CO_2, выпуская ее в пространство вблизи теста, с образованием при этом отдельных твердых частиц CO_2. С. С.

60337 П. Производство карамельного кулера. Лонгенеккер (Caramel colour manufacture. Longenecker J. B.), [Union Starch and Refining Co.]. Англ. пат. 696736, 9.09.53 [Internat. Sugar J., 1954, **56**, № 661, 26 (англ.)]

Сахарный сироп с содержанием 60—100% редуцирующих в-в в пересчете на глюкозу подкисляют до pH 0,2—4,0 (>pH 2,0), нагревают 0,25—2 час. до 93—121°, пока содержание редуцирующих в-в снизится до 30—60% и затем повышают pH до 3—3,75 добавлением аммиака или соединений аммония. В. Н.

60338 П. Способ изготовления пищевых продуктов из кокосовых орехов. Лопес-Ирисарри (Method of producing food products from cocoanuts. Lopez-Irizarry Ramón). Пат. США 2712502, 5.07.55

Молоко свежих орехов немедленно после сбора пастеризуют. Мякоть орехов отделяют от скорлупы, измельчают и насыщают спиртом. Т-ру пастеризованного молока поднимают до точки кипения и добавляют кипящее кокосовое молоко к насыщ. спиртом мякоти. Полученную эмульсию прессуют для извлечения эмульсии млечного сока. К плотному остатку мякоти после прессования добавляют кипящую воду и повторяют прессование при более высоком давлении для извлечения эмульсии разб. сока. Эмульсии соединяют, получая эмульсию разб. млечного сока. Последнюю охлаждают до затвердевания жира и отделяют его от жидкости. Жидкость фильтруют для получения спирт. экстракта ароматич. в-в кокосового ореха. Жир расплавляют и фильтруют для получения чистого кокосового масла и белкового остатка. Последний добавляют к плотному в-ву мякоти, оставшемуся после второй экстракции, и получают пищевой продукт. Г. Н.

60339 П. Способ стерилизации и стабилизации свежего цельного молока. Вингер (Procédé de stérilisation et de stabilisation de lait frais entier. Winger L. T.). Франц. пат. 1052805, 28.01.54 [Lait, 1955, **35**, № 343—344, 211 (франц.)]

На 1000 *кг* молока добавляют при 49° 0,1—0,2% H_2O_2 и после 15—45 мин. 0,2—1 *г* порошка каталазы, разлагающей H_2O_2 на воду и кислород. Молоко гомогенизируют, разливают в банки и герметически укупоривают для последующей стерилизации. А. О.

60340 П. Способ и аппаратура для своевременного обнаружения молока, непригодного для производства сыра. Вьейи (Procédé et appareillage pour la détection, avant la mise en cuve, des laits impropres à la fabrication des fromages. Vieilly J.), Франц. пат. 1045396, 25.11.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1186 (франц.)]

Из каждой фляги отбирают в пробирки образцы молока в одинаковом кол-ве, нагревают их до 35° и в каждую пробирку вносят одинаковое кол-во сычужного фермента определенной конц-ии. Определяют продолжительность свертывания молока в каждой пробирке и качество сгустка. Б. З.

60341 П. Усовершенствованный способ защиты сыров виноградными выжимками. Ренье (Procédé perfectionne de protection des fromages an raisin distillé. Reignier F.), Франц. пат. 1060138, 30.03.54 [Lait, 1955, **35**, № 343—344, 214 (франц.)]

Сыры покрывают сухими виноградными выжимками с косточками, подвергнутыми машинной обработке, удаляющей кожицу и загрязнения. Для покрытия сыров используют в-ва (в натуральном виде или в р-ре), находящиеся в семенах или косточках винограда. А. О.

60342 П. Обезвоженные пищевые продукты. Валтейк, Гудинг, Нил (Substantially dehydrated food products. Vahlteich Hans W., Gooding Chester M., Neal Ralph H.) [The Best Foods Inc.]. Канад. пат. 498047, 1.12.53

Способ получения обезвоженных пищевых продуктов, напр. молочного или яичного порошка, отличается тем, что в эти продукты вводят от 0,001 до 0,2% моноалифатич. цитратов из класса моноалкил- или моноалкиленцитратов. Алифатич. группа не должна иметь более 18 атомов С. Б. Г.

60343 П. Метод формовки мяса. Олбрайт (Method of processing meat. Allbright Norman J.) [The Allbright-Nell Co.]. Пат. США 2696422, 7.12.54

Патентуется улучшенный метод формовки свежего бескостного мяса в виде кусков цилиндрич. формы при помощи воронки и жесткого трубчатого контейнера. Воронка узким концом установлена на контейнере и плотно с ним соединена. Кусок мяса вставляют в воронку и создают разность давлений воздуха над мясом и под ним. Давление окружающего воздуха со стороны широкого конца воронки должно быть больше, чем в контейнере, настолько, чтобы кусок мяса был полностью вытеснен из воронки. После этого воронку удаляют, а мясо оставляют в контейнере для формовки. Г. Л.

60344 П. Сосиски. Лам (Sausages. Lamb McDuff W.) Пат. США 2704259, 15.03.55

Патентуется пищевой продукт в виде цепочки сосисок, изготовляемых из сырого фарша в полиэтиленовой оболочке. Полиэтилен имеет мол. в. 16 000—22 000. При нормальной т-ре оболочка устойчива, при варке распадается. Сваренный фарш, лишенный оболочки, остается затвердевшим и сохраняет форму. Внешний вид продукта по существу не отличается от сосисок, изготовленных в оболочке из кишок. С. С.

60345 П. Метод улучшения табака (особенно немецкого происхождения). Тинеман, Круг (Verfahren zur Verbesserung von Tabak, insbesondere von solchem deutscher Herkunft. Thienemann Heinz, Krug Peter) [Dr. Plate G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 889579, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3831 (нем.)]

Табак выщелачивают водн. р-ром HNO_2 или обрабатывают водяным паром с окислами азота. П. Д.

60346 П. Стойкий сухой тофу (соебобовый сыр), содержащий витамин. Иноуэ (A stable, vitamin containing dried tofu (soybean cheese). Inoue Yoshiyuki). Япон. пат. 2482, 6.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1990 (англ.)]

Соебобовую творожистую массу обезвоживают вымораживанием и оттаиванием, погружают на 10 мин. в водн. р-р, содержащий 200 *мг* % хлоргидрата витамина B_1 и небольшое кол-во аминокислоты или тио-

мочевины, обезвоживают центрифугированием, опрыскивают 0,5%-ным водн. р-ром таннина, выдерживают некоторое время при 0°—5°, сушат в вакууме и обрабатывают газообразным NH_3 до pH 8. Л. М.

60347 П. Добавление ароматизирующих веществ к соевому соусу. Йокодзука, Сумики (Addition of flavoring substance to soy sauce. Yokozuka Tamotsu, Sumiki Yusuke). Япон. пат. 1541, 1542, 23.03.54 [Chem. Abstrs,1955, **49**, № 2, 1240 (англ.)]

Сырье для приготовления соевого соуса брожением обрабатывают 0,0001—0,01% р-ром 2-R-4-R′C_6H_3OR, где R=CH_3O или C_2H_5O, R′=CH_3 или C_2H_5, R″=H (пат. № 1541), или ацетил, или бензоил (пат. № 1542). И. Б.

60348 П. Способ упаковки. Гейтс (Packaging. Gates W. E. F.) (Imperial Chemical industries Ltd.]. Англ. пат. 694269, 15.07.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 278 (англ.)]

Политеновую обертку закупоривают путем скручивания открытых концов и при помощи спец. патрубка направляют горячий газ или пар на скрученный участок пленки. Вследствие этого политен утрачивает свою кристаллич. структуру и обертка фиксируется в скрученном положении, причем не происходит плавления и склеивания внутренних поверхностей пленки. Необходимая т-ра газа зависит от толщины пленки, расстояния патрубка, подающего газ, от пленки, давления газа и продолжительности обработки пленки газом. Г. Н.

См. также: 57081, 58382, 58504, 58506, 58683, 58689, 58694, 58707, 58708, 59069, 60078, 60565; 16976Бх, 17386Бх, 17387Бх, 17399Бх, 17694Бх, 17695Бх, 17727—17735Бх, 17740—17742Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

60349. О некоторых различиях в американской и европейской кожевенной технике и их причинах. Мауте [Einige Unterschiede zwischen amerikanischer und europäischer Ledertechnik und deren Ursashen. Mauthe J.)], Leder, 1954, **5**, № 11, 265—268, Diskuss. 273 (нем.)

Отмечаются некоторые особенности американской кожевенной технологии. Большой объем произ-ва позволяет специализировать кожевенные заводы для произ-ва немногих видов товаров, что способствует улучшению однородности товара и ускорению процессов. Технология произ-ва отличается тщательным подбором однородного сырья, отсутствием двоения после золки, быстрым проведением в одном непрерывном процессе обеззолки, мягчения, пикелевания и хромового дубления с применением маскирующих солей. Дубление производится с небольшим кол-вом Cr_2O_3 (1,3—1,5% от веса голья). Двоение производят после дубления. В целях повышения полноты рыхлых участков применяют различные методы додубливания растительными и синтетич. дубителями, наполнения синтетич. смолами, жирами. Для сильно додубленных кож применяют жировую смесь, состоящую из слабосульфированных жиров и катионных или неионогенных эмульгаторов. Покрывное крашение производится машинами, причем наносится много тонких слоев (до 8). Пульверизация применяется редко. И. Э.

60350. Впечатления о поездке по предприятиям американской кожевенной промышленности в феврале, марте и апреле 1954. Отто (Eindrucke einer Reise zu der amerikanischen Lederindustrie im Februar, März und April 1954. Otto G.), Leder, 1954, **5**, № 11, 268—270, Diskuss. 273 (нем.)

Описывается произ-во хромовых кож для верха обуви на крупных американских з-дах: золение проводят с применением сульфгидрата натрия и сернистого натрия или сульфгидрата и едкого натра; мягчение — панкреатич. препаратом, содержащим сульфат аммония; пикелевание — р-рами, содержащими небольшое кол-во соли, формиат кальция и большое кол-во H_2SO_4. Дубление производят небольшим кол-вом окиси хрома. Мягчение, пикелевание и хромовое дубление продолжается вместе не более 6—7 час. Из полученного полуфабриката производят большое число сортов кожи путем применения различных методов додубливания, жирования и отделки. Только небольшая часть кож окрашивается анилиновыми красителями в барабане. В остальных случаях анилиновая краска наносится при помощи щеток. Покрывное крашение осуществляется путем нанесения многих тонких слоев. В нижних слоях содержится меньше растворимых анилиновых красителей, но больше синтетич. связующих, в последующих слоях содержание анилиновых красителей и натуральных связующих увеличивается, а синтетических уменьшается. Последний слой состоит обычно из бесцветного или окрашенного нитролака. Лощение нигде не производится, кожи только утюжат, прессуют или накатывают. Отмечается высокий уровень механизации процессов и автоматизации контроля на всех этапах производства. И. Э.

60351. Машины в кожевенной промышленности США. Брилль (Gerbereimaschinen in den USA. Brill A.), Leder, 1954, 5, № 11, 271—273 (нем.)

Перечисляются машины, применяющиеся во всех процессах выделки кожи. И. Э.

60352. Рентгеновский структурный анализ процесса набухания коллагена. Ругви, Бэр (An X-ray diffraction investigation of swelling by collagen. Rougvie Malcolm A., Bear Richard S.), J. Amer, Leather Chemists Assoc., 1953, **48**, № 12, 735—751 (англ.)

Исследована сорбция паров воды коллагеном сухожилия хвоста кенгуру методом рентгеновского структурного анализа под большими или малыми углами. Приводится изотерма сорбции влаги. Процесс поглощения влаги коллагеном можно разбить на четыре периода. Поглощение первых кол-в воды вызывает выпрямление спиральных цепей. Во втором периоде происходит гидратация полярных групп, находящихся в светлой области. В третьем периоде процесс выпрямления цепей доходит до такой степени, когда уже постепенно начинает исчезать свертывание цепей. Наконец, когда образцы приходят в равновесие с чистой водой, цепи отделяются друг от друга на расстоянии 14,6 А и лучше ориентируются, чем в сухом состоянии, когда расстояние между ними 10,6 Å. Макропериод при обводнении меняется от 603 для сухих до 670 А для влажных образцов. М. Л.

60353. Физико-химические исследования шкур морских животных. XI. Действие трипсина на коллаген рыбьих шкур. Такахаси, Такэи (水產皮革の理化學的研究. XI 魚皮コラーゲンに對するトリプシンの作用. 高橋豊雄, 竹井誠(, 日本水產學會誌 , Нихон уйсан гаккайсис, Bull. J. Soc. Sci. Fisheries, 1954, **20**, № 5, 421—430 (япон., рез. англ.)

Изучалось влияние трипсина (I) на коллаген (К) рыбьих шкур. Установлено, что К рыбьих шкур растворяется под влиянием I в меньшей степени, чем К, подвергнутый свариванию. К растворяется под действием I при определенной т-ре и выше этой т-ры. Эта т-ра ниже для К, имеющего более низкую т-ру сваривания. Растворяющее действие I при низких т-рах (20—25°) повышается, если К предварительно

обрабатывается горячей водой при т-ре меньшей, чем т-ра сваривания. К, сваренный в горячей воде или в р-ре мочевины, легко растворяется под действием I. Если К шкуры имеет низкую т-ру сваривания, то мягчение следует проводить при более низкой т-ре. Часть X см. РЖХим., 1956, 49383. И. Э.

60354. **Зависимость между содержанием вымываемых и концентрацией отработанного сока дубления. Вакс А. М., Илюхина В. Н.**, Легкая пром-сть, 1955, № 12, 29—30

При существующих производственных условиях продубленный кожевенный полуфабрикат теряет в процессе промывки 4—5% водовымываемых, из которых 1,5% составляют танниды. Потеря водовымываемых и таннидов приводит к повышению намокаемости, водопроницаемости кожи и уменьшению ее выхода. Изучение большого числа производственных партий кожтоваров показало, что процент вымываемых в коже зависит от конц-ии отработанного сока на последней стадии дубления. Найдена предельная конц-ия растворимых в-в в отработанных соках (240 *г/л*), при которой содержание вымываемых водой общих не превышает в готовом товаре 20%. Определение процента вымываемых водой производится экспресс-методом. Внедрение экспресс-метода дало возможность не промывать половину выпускаемой продукции. В результате увеличился выход готового товара и возрос коэфф. использования таннидов. Р. К.

60355. **О додубливании формальдегидом кож растительного дубления I. Родзевич, Крафт** (O dogarbowaniu skór garbowania roślinnego za pomoca aldehydu mrówkowego (I). Rodziewicza Olgierd, Kraft Jan), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 8, Biul. Inst. przem. skórzanego, **4**, № 4, 13—16 (польск.)

Рассмотрено влияние некоторых параметров (pH р-ра, т-ры, времени и др.) на взаимодействие CH_2O с коллагеном и обсужден химизм этого взаимодействия. Изложены данные опытов додубливания опойка CH_2O, после предварительного дубления этих кож таннидами. Приводятся данные о кинетике изменения т-ры сваривания (Тс) кожи в зависимости от вида дубителя и pH р-ра сразу после дубления, а также после промывки и сушки кожи. Показано, что Тс после формалирования зависит от вида растительных дубителей и снижается в указанной последовательности: конденсированные дубители (квебрахо, мимоза, ель), гидролизующиеся дубители («валекс», дуб), ротанин. В таком же порядке возрастает кислотность дубителей: конденсированные дубители содержат фенольные OH-группы, гидролизующиеся дубители наряду с группами OH содержат COOH-группы и дубители типа ротанин BNS содержат сульфогруппы. Эффект додубливания CH_2O оказался наименьшим при предварительном дублении ротанином BNS. Наибольшее увеличение Тс происходит в течение первых 24 часов формалирования. К. З.

60356. **Взаимодействие некатионных хромовых комплексов с коллагеном. Густавсон** (The reaction of non-cationic chromium complexes with collagen. Gustavson K. H.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 1, 2—20 (англ.)

Рассмотрен характер взаимодействия различных некатионных хромовых комплексов (особенно тетраоксалатодиолхромиата) с коллагеном. Сделан вывод, что эти комплексы в основном взаимодействуют с катионными и частично с неионными группами коллагена. Приведены доказательства, что COOH-группы коллагена в этом случае не принимают участия в р-ции. Сульфитохромсульфатные соединения в основном состоят из незаряженных и анионных комплексов и фиксируются неионными группами белка. Применение O-ацетилированного коллагена и полиамидов доказало, что местом связи этих неионных хромовых комплексов являются OH-группы остатков оксиаминокислот, в частности оксипролина. При длительном дублении сульфитные комплексы постепенно образуют катионные комплексы, которые реагируют с COOH-группами коллагена. Агрегированные комплексы неионного характера, напр. основные хромсульфатные комплексы с фталатом, реагируют с неионизированными группами белка. Эти соединения имеют также значительное сродство к полиамидам. При двухванном дублении наибольшее кол-во хрома фиксируется в виде катионных комплексов и лишь незначительная часть в виде анионных комплексов. Катионное хромовое дубление значительно более устойчиво к обработке р-ром мочевины, чем некатионное. Это является новым доказательством, что при катионном хромовом дублении образуются поперечные связи между соседними полипептидными цепями. С. Б.

60357. **Подразделение хромового дубления на категории. Шатлуэрт** (Subdivision of chrome tannage into categories. Shuttleworth S. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 5, 159—162 (англ.)

Густавсон (см. пред. реф.) подразделяет хромовое дубление на две группы: катионное и некатионное. Автор оспаривает правильность этого положения. Он считает, что основным процессом дубления является координационное взаимодействие COOH-групп белка с хромовыми комплексами (ХК). В этой р-ции могут участвовать катионные, анионные и неионные ХК, если не все координационные положения в ХК заняты более стабильными группами, чем COOH-группы коллагена. Гидротермич. устойчивость кожи обусловлена образованием поперечных связей между белковыми цепями за счет координационного связывания ХК. Вторая р-ция — связывание ХК посредством водородных связей и силами остаточных валентностей играет при обычном дублении незначительную роль. Все полярные группы коллагена могут связывать ХК силами остаточных валентностей. Эта концепция хромового дубления распространяется и на двухванное дубление. С. Б.

60358. **Производство и контроль производства переплетной кожи. Пектор** (Výroba a kontrola výroby vazebních usní. Pektor Vladimír), Kožařství, 1954, **4**, № 6, 117—120; № 7, 136 (чеш.)

Переплетная кожа (ПК), предназначенная для ценных музейных и архивных книг или документов, должна быть очень устойчива к старению, которое выражается в затвердении и трескании при изгибе и обусловливается действием свободной H_2SO_4, попадающей в кожу при обработке или при окислении SO_2, находящегося в воздухе промышленных центров. Установлены оптимальные методики растительного дубления ПК. После дубления разными дубителями ПК подверглась искусств. старению методом окисления в кислой среде, действием продуктов горения газа, облучением УФ- и видимыми лучами. Наиболее устойчивой к этим воздействиям оказалась ПК, дубленая экстрактом сумаха, менее устойчива ПК, дубленая дубом, каштаном и мимозой; неудовлетворительные результаты получены с ПК, дубленой экстрактами валонеи, квебрахо (сульфитированным) и еловым. Для выработки хорошей ПК требуется не только высококачественное сырье (шкуры телят, крупные свиные, козьи, однородные по происхождению), тщательная обработка, определенные дубители, а также применение хлористого или лимоннокислого калия для нейтр-ции действия серной к-ты. Для ПК пергаментной изучалось влияние вида сырья и методики выработки на качество выделанных кож. М. Л.

60359. **Вспомогательные средства, применяемые в крашении кожи. Невечежал, Ольшевский**

(Srodki pomocnicze stoswane w farbirstwie skor. N i e w i e c z e r z a ł B., O l s z e w s k i Z.), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 10, 243—245 (польск.)

Приведены данные о вспомогательных смачивающих, эмульгирующих и выравнивающих материалах для крашения и отделки кож. Из анионных препаратов указываются: 1) некалин S — натриевая соль дибутилнафталиндисульфокислоты; применяется для размочки велюра; торговое название некаль BX; 2) нетепон G — смесь сульфонированных этилового и олеинового спиртов; торговое название сандопан A, гардиноль; 3) сапонол альфа — продукт конденсации жирных к-т с продуктами распада белка; торговое название майпон и др. К этой же группе относится диспергатор НФ (производится в Советском Союзе), представляющий продукт конденсации формалина с β-нафталинсульфокислотой. Применяется при крашении анионными красителями лицевых хромовых и перчаточных кож, а также велюра. Из катионных препаратов, применяемых при крашении перчаточных кож, основными красителями, отмечаются дермафикс S и WE и др. Неионногенные средства ОП-10 (Советский Союз), аммолан C и др. применяются там, где наряду с равномерностью необходима высокая интенсивность крашения. М. Л.

60360. Рациональные методы сушки кож хромово-растительного дубления. К а в к а з о в Ю. Л., Научн.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, № 24, 105—132

Для сокращения длительности сушки подошвенных кож предлагается заменить пролежку жированных кож подвяливанием их в сушильной камере при т-ре 50°, относительной влажности воздуха $\varphi = 40\%$ и скорости воздуха $v = 1$ *м/сек*, в течение 1,5—2 час. При этом же режиме проводится второе подвяливание (1—1,5 часа) и сушка. Время сушки 8—10 час. Сушку необходимо проводить с подачей воздуха с двух торцевых сторон сушильной камеры и отвода его через среднюю часть камеры. Для юфти также необходимо проводить подвяливание после жирования. Роль подвяливания не только в удалении излишнего кол-ва влаги, но и в более равномерном распределении и лучшем связывании жирующей смеси под влиянием высокой т-ры. Наклеивание кож на металлич. листы ускоряет процесс подвяливания и делает более устойчивыми результаты разводки. Режим подвяливания и сушки юфти: т-ра 55°, $\varphi = 35\%$, $v = 1$ *м/сек*, время сушки 2—4 часа. Ускорение подвяливания и сушки сократит производственный цикл, снизит расход рабочей силы и уменьшит требуемую площадь отделочного цеха. Р. К.

60361. Исследование свойств волосяного покрова облагороженной овчины. М а т ю ш и н а Е. В., Р ы б о в а л о в а Н. М., Научн.-исслед. тр. Н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1955, № 6, 96—111

Изучались свойства волосяного покрова облагороженной овчины: 1) выделанной натуральной, 2) крашеной в коричневый и 3) в черный цвет, и изменения свойств волосяного покрова при искусств. старении образцов овчины облучением УФ-лучами на федометре. Установлено, что в процессах отделки выделанной овчины формальдегидом в кератине волоса создаются новые, прочные связи, что обнаруживается по уменьшению кол-ва серы летучих соединений, постоянству кол-ва азота летучих соединений и некоторому уменьшению растворимости волоса в щелочи. Предполагается, что в процессах крашения образуются связи кератина с красителями как по линии солевых, так и по линии дисульфидных мостиков. Облучение облагороженной овчины на федометре показывает, что окрашенные образцы более устойчивы к трению и хим. воздействиям, чем натуральные. Искусств. старение волосяного покрова меха путем облучения на федометре в сочетании с испытаниями хим. свойств волоса позволяет определить влияние технологич. обработки на свойства волосяного покрова и предсказать изменение этих свойств в процессах носки и хранения меховых изделий. Р. К.

60362. Комплексные соли железа в качестве дубильных веществ. В е д т к е (Maskowane sole żelazowe jako środki garbujące. V a e d t k e J a c e k), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 8, 181—185 (польск.)

С целью выяснения роли органич. и неорганич. к-т или солей хрома, добавляемых к солям железа до или в процессе дубления кож, рассмотрена структура и хим. свойства образующихся при этом комплексных соединений железа. Показан механизм образования комплексов железа, имеющих решающее значение в процессе дубления. Сделаны практич. выводы из рассмотренной гипотезы образования комплексов, относящиеся, в частности, к подбору добавок к солям железа, способствующих образованию этих смешанных комплексов. К. З.

60363. Изучение сродства составных частей экстракта мимозы. Часть I. Сродство полифенолов к коллагену и целлюлозе, набухшим в воде. Часть II. Окислительное превращение полифенолов экстракта мимозы. Р у (Study of the affinity of black wattle extract constituents. Part I. Affinity of polyphenols for swollen collagen and cellulose in water. Part II. Oxidative conversions of blackwattle polyphenols. R o u x D. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, **39**, № 3, 80—91; № 5, 153—167 (англ.)

Часть I. При помощи колонки из коллагенового материала и хроматографии на бумаге изучено сродство C_{15}-полифенолов (ПФ), катехина чая, ПФ экстракта мимозы и квебрахо к набухшим в воде коллагену (К) и целлюлозе (Ц). У различных ПФ, за исключением флавонолов, наблюдается определенная корреляция между сродством к К и сродством к Ц в воде. Хроматография на бумаге может быть использована для изучения различий и изменений в сродстве основных ПФ экстракта мимозы к К. Флавонолы обладают аномально высоким сродством к Ц. Индивидуальные ПФ имеют различное сродство к К, которое зависит от различных физ. и хим. факторов: растворимости в воде, пространственной ориентации, размеров молекул, а также числа и расположения функциональных групп.

Часть II. Хроматография на бумаге использовалась также для изучения изменений в сродстве ПФ к К, вызванных окислительными процессами. Показано, что при кипячении D-катехина в присутствии кислорода воздуха он превращается частично в D-эпикатехин. Аналогичные превращения наблюдаются при кипячении экстракта мимозы. Промышленный экстракт мимозы, окрашенный в коричневый цвет, содержит большее кол-во таннидов с высоким сродством к К, чем бесцветный неокисленный экстракт, полученный из свежей коры. Это различие является результатом окисления (ферментативного и кислородом воздуха) фенольных нетаннидов экстракта мимозы в процессе его приготовления в промышленных условиях. С. Б.

60364. Изучение таннидов методом хроматографии на бумаге. О с и м а, Н а к а б а я с и, Х а д а (タンニンのペーパークロマトグラフイー・其の2・ペーパークロマトグラフイーによるタンニン分類の試み・ 大島康義，中林敏郎，波田典正），日本農藝化學會誌，Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 8, 621—624 (япон.; рез. англ.)

При изучении классификации природных таннидов методом хроматографии на бумаге найдено пять типов хроматограмм таннидов: 1. депсиды: китайский галлотаннин и танниды *Spirogyra*; 2. смешанный тип: миробаланы; 3. флобатанниды; танниды мимозы, гамбир, кора *Myrica rubra*; 4. эллаготанниды: танниды древесины каштана, коры *Punica Granatum*; к этому

типу относится также экстракт мангрове; 5. танниды листьев чая, содержащие простейшие полифенолы. Часть 1, см. РЖХим, 1956, 45537. П. Ф.

60365. Кноперсы в качестве дубильного сырья. Тыркель (Knopry jako surowiec garbnikowy. Tyrkiel Oktawiusz), Acta polon. pharmac., 1955, **12**, № 1, 23—27 (польск.; рез. русс., англ.)

Произведено качеств. и колич. исследование местных кноперсов, вызываемых укусами *Cynips Quercus calycis* на плодах *Quercus pedunculata Ehrh.* Содержание дубящих в среднем 42%; они принадлежат к группе гидролизуемых таннидов; содержание сахаров низкое (6,87%). Наличие конденсированных дубителей не обнаружено. Эти кноперсы являются хорошим сырьем для выработки дубильных экстрактов. О. М.

60366. Синтетический дубитель ПЛ. Топоровская Х. С., Научн.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, № 24, 18—29

Дубитель ПЛ хорошо растворим в воде, не дает осадков при растворении и в процессах дубления, хорошо комбинируется с растительными дубителями (дубовым и еловым экстрактами), не является диспергатором, обладает стабилизирующим действием, не бродит и не плесневеет. Основные показатели ПЛ близки к показателям дубового экстракта и значительно выше показателей сульфитцеллюлозного экстракта. По скорости дубления ПЛ можно отнести к дубителям со средней скоростью, но в смеси с некоторыми медленно дубящими растительными дубителями он действует ускоряюще. Используется ПЛ как в чистом виде, так и в смеси с другими дубителями. Кожи, выдубленные ПЛ, отличаются наименьшим содержанием вымываемых, высоким числом продуба (70 и выше), более высоким пределом прочности при растяжении и не уступают по влагоемкости и т-ре сваривания кожам, выдубленным дубовым и ивовым экстрактом. Р. К.

60367. Получение фенольных производных лигносульфоновой кислоты и их дубящие свойства. Часть II. Применение крезольных производных для додубливания хромовой кожи. Кензи, Вильсон (The preparation and tanning properties of phenolic derivatives of ligninsulfonic acid. Part II. Application of the cresol derivative to the retanning of chrome leather. Kenzie W. R., Wilson Alison M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 2, 96—106 (англ.)

Описан способ применения крезольных производных лигносульфоновых к-т для додубливания хромовой кожи. Приготовление продукта конденсации лигносульфоновых к-т и крезолов (отходов переработки нефти) описано в части I (РЖХим, 1956, 24399). Оценка технологич. свойств дубленой кожи в сравнении с кожей, получившей стандартное додубливание, показала практич. пригодность испытанных дубителей. П. Ф.

60368. Установление критериев оценки отработанных сульфитных щелоков как сырья для производства синтетических дубителей. Абрамович, Сарнецкий (Badania nad ustaleniem kryteriow oceny przydatności ługów posiarczynowych jako surowca do wyrobu garbników syntetycznych. Abramowicz Władysława, Sarnecki Kazimierz), Prace Inst. celul-paiern., 1954, **3**, № 1, 34—44 (польск.; рез. русс., англ.)

Разработан новый метод характеристики лигносульфоновых соединений и новые показатели пригодности отработанного сульфитного щелока (ОСЩ) для произ-ва синтетич. дубителей типа ротанин. Метод основан на следующих определениях: а) выделение из ОСЩ отдельных фракций путем комбинированного диализа и высаливания; б) определение в выделенных фракциях метоксильных и сульфоновых групп и установление зависимости между степенью полимеризации лигносульфоновой к-ты и содержанием этих групп; в) определение содержания дубящих в выделенных фракциях. Диализированная фракция содержит ~35%, а недиализированная ~65% сухого в-ва ОСЩ. Высаливаемая поваренной солью фракция ОСЩ содержит большое кол-во дубящих (~83%) по сравнению с фракциями, выделенными комбинированным методом диализа и высаливания. Эта часть почти целиком находится в недиализированной фракции. Наименьшее кол-во дубящих (28,5%) находится в диализированной фракции ОСЩ. В сухом в-ве нефракционированного щелока содержится 47% дубящих. В существующие технич. условия на ОСЩ для произ-ва синтанов типа ротанин должны быть внесены дополнения в соответствии с выводами настоящей работы. М. Л.

60369. Клей из отходов хромовой кожевенной обрези и кожевенной пыли. Толочко А. Д., Люлькин И. А., Любомирский Г. С., Легкая пром-сть, 1955, № 12, 45—46

Измельченная кожевенная обрезь обездубливается с применением 6,5—7,5% MgO (от веса обрези) и варится в аппаратуре з-да «Прогресс» или в открытых котлах. Фракционный съем бульона производится через 6 и 10 час. от начала варки. Затем бульон фильтруется, сепарируется или центрифугируется для удаления примесей жира и загрязнений, и клеевое в-во высушивается в распылительной сушилке до порошкообразного состояния. Полученный порошкообразный клей КО с хорошей клеящей способностью и растворимостью может применяться в полиграфич., картонажной и галантерейной пром-сти, а также в домашнем обиходе. Произ-во клея КО на кожевенных и обувных предприятиях даст дополнительные ресурсы клея. Р. К.

60370. Желатина. Уорд (Gelatin a new approach. Ward A. G.), Oil., 1955, **3**, № 3, 22—24 (англ.)

Описан технологич. процесс получения желатины. Исследования фракций желатины разной вязкости показали, что нет зависимости между способностью застудневания и длиной белковых молекул. И. Э.

60371. Свойства различных заменителей кожи при низких и высоких температурах. Авилов А. А., Савкина Н. В., Научн.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1955, № 7, 76—93

При определении качества заменителей кожи большое значение имеют показатели их свойств при низких и высоких т-рах. В результате проведенной работы установлено, что с повышением т-ры предел прочности при растяжении понижается, а относительное удлинение повышается (за исключением резины, для которой оно достигает максимума при 20°). Изменение свойств для всех материалов наступает уже через 5—10 мин. температурного воздействия и является полностью обратимым. Подошвенные материалы по своей термостойкости при 40° и 70° могут быть расположены в следующем порядке: 1) пласткожа, 2) резина винтовая, 3) искусств. кожа подошвенная, 4) резина пористая цветная, 5) картон подошвенный, 6) кожа натуральная. Из заменителей кожи на тканевой основе при 40° и 70° наиболее стойким является ворсит, затем текстовинит и автобим. По морозостойкости лучшие результаты дают подошвенные материалы на волокнистой основе: 1) искусств. кожа, 2) пласткожа, 3) картон. Далее следует резина пористая цветная и черная винтовая. Из заменителей на тканевой основе лучшую морозостойкость имеет ворсит, затем шарголин, кирза СК и текстовинит. Кроме определения прочности замороженных образцов следует определять также их жесткость и хрупкость. Р. К.

60372. Изучение возможности получения обувного и шорно-седельного заменителя кожи типа феналина с применением латексов ДВХБ-70 и СКС-30.

Плотников И. В., Научн.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та заменителей кожи, 1955, сб. 7, 25—42

Заменители кожи, полученные с применением латексов ДВХБ-70 и СКС-30, имели повышенную намокаемость и жесткость. Для улучшения их физ.-мех. свойств проводились работы по улучшению качества латексных пленок за счет введения в латекс различных в-в. Положительное влияние оказывает введение в латексы казеина и фенолальдегидной смолы. Совместное применение наполнителей (сажа, каолин) и нефтеполимера резко повышает прочность материала к истиранию и дает возможность получить заменители кожи с применением латексов ДВХБ-70 и СКС-30. Ввиду ряда ценных свойств акриловых пленок изучено применение метилакриловых эмульсий для изготовления заменителей юфти. Метилакриловые эмульсии применялись не только в чистом виде, но и вместе с синтетич. латексами марки А, СКС-30 и ДВХБ-70. Наибольшую механич. прочность показали пленки высокомолекулярной эмульсии, а также пленки с латексом марки А. Образцы заменителей кожи с метилакриловой эмульсией по прочности на истирание значительно превосходят кирзу СК, феналин и шарголин. Высокая эластичность и паропроницаемость позволяют рекомендовать применение метилакриловых эмульсий для изготовления заменителей кожи. Р. К.

60373 П. Способ и оборудование для обработки шкур. Венцингер (Procédé de traitement des peaux et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé ou procédé analogue. Wenzinger A. M.). Франц. пат. 1081417, 20.12.54 [Rev. techn. inds. cuir., 1955, **47,** № 2, 45 (франц.)]

1. Обработка шкур производится на рамах и позволяет применить конвейерный способ последовательного перемещения шкур. 2. При обработке шкур в ваннах применяется ультразвук. 3. Установка для перемещения рам при конвейерной обработке состоит из цепи, передвигающейся на роликах, к которой подвешены рамы со шкурами. Чаны с ваннами обработки размещены под конвейером. 4. В качестве рельсового пути для цепи конвейера используют длинные стороны чанов, к которым прикреплены рельсы. 5. Цепь рам связана с роликами, катящимися по рельсам. 6. Рамы имеют прямоугольную форму. Они связаны между собой и подвешены к осям роликов, катящихся по рельсам. 7. У каждого чана обработки имеется захватывающее приспособление, приходящее в соприкосновение с выступающими концами осей роликов. 8. Захватывающее приспособление представляет собой бесконечный ремень, вращающийся на цепных барабанах, один из которых является двигателем. Ремень имеет выступы, которые могут захватывать выступающие концы осей роликов и тащить их за собой. 9. Ванны обработки снабжены ультразвуковыми генераторами. Е. Л.

60374 П. Способ пикелевания голья и меховых шкурок. Шмитт (Verfahren zum Pickeln von Blössen und Pelzfellen. Schmitt Friedrich). Пат. ФРГ 916570, 12.08.54; 917639, 9.09.54 [Leder, 1955, **6,** № 2, 48 (нем.)]

По пат. 916570, в качестве к-ты при пикелевании используют водорастворимые продукты, получающиеся при произ-ве жирных к-т окислением парафина, и промывные воды после промывки сырых жирных к-т. Эти воды содержат ~12% муравьиной к-ты, ~13% уксусной, ~6% пропионовой и небольшие кол-ва высших гомологов. По пат. 917639, для повышения прочности лица кожи в указанные жидкости добавляют 1—10% дубящих в-в, напр., формальдегида, квасцов, синтетич. дубителей. И. Э.

60375 П. Метод и оборудование для быстрого дубления кож электролизом. Пфоэ, Хаусенер (Procédé et dispositif de tannage rapide de peaux par électrolyse. Pfohe H., Hausner H.), Франц. пат. 1068420, 24.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72,** № 5, 989 (франц.)]

Дубление осуществляется таким образом, что кожа является диафрагмой. Дубильные жидкости, собираемые отдельно из анодного и катодного отделений, после очистки (напр., фильтрованием) соединяют вместе и, после замены израсходованных таннидов, вводят в катодное отделение. И. Э.

60376 П. Усовершенствование процесса и аппаратуры для сушки кож. Томпсон, Перекманас (Perfectionnements relatifs à un procédé et aux appareils pour le séchage du cuir. Thompson Philip R., Perecmanas R. Jaime Ch.) [Secoterm, Soc. An. de C. V.]. Франц. пат. 1072221, 9.09.54 [J. Soc. Leather Trades Chemists, 1955, **39,** № 3, 102 (англ.)]

Аппарат представляет собой сосуд с гладкими стенками, на которых кожи сушатся в наклеенном состоянии. В сосуде находится жидкость, т-ра которой поддерживается постоянной с помощью подаваемого пара и терморегулирующего клапана. И. Э.

60377 П. Способ соединения кожи с каучуком. Вагнер, Розер (Verfahren zur Vereinigung von Leder mit Kaustschuk. Wagner Josef, Roser Ernst) [Zellstoffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 922671, 17.01.55 [Das. Leder, 1955, **6,** № 5, 119 (нем.)]

Соединение производится вулканизацией; применяется кожа растительного дубления, повышенной термостойкости, которая достигается известными способами дубления, напр. хромовым или формальдегидным додубливанием в комбинации с лигносульфоновой к-той. Скрепление при вулканизации обеспечивается главным образом наличием лигносульфоновой к-ты. М. А.

60378 П. Средство для освежения безлицевых кож, особенно в обуви (Mittel zur Auffrischung und Pflege von rauhen Ledern, insbesondere zur Behandlung von Schuhen) [Deena-G. m. b. H.). Австр. пат. 177197, 11.01.54 [Chem. Zbl. 1954, **125,** № 47, 10861 (нем.)]

Средство представляет собой плотно спрессованный в таблетки порошок, который наносится на поверхность кожи при помощи тряпочки. Порошок должен хорошо приставать, не пылить и не обесцвечиваться. Применяется для замши, кожи нубук, велюр и т. д. Пример: порошок содержит 10 *кг* минер. краски, 0,75 *кг* 5%-ного р-ра декстрина, 0,2 *кг* стеарина, 0,25 *кг* глицерина, 0,25 *кг* эмульгатора. И. Э.

60379 П. Искусственная замшевая кожа. Дурье (Synderme suédé. Douriez H.). Франц. пат. 1049313, 29.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 7, 1657 (нем.)]

Отходы кожи или ткани смешивают с каучуковым латексом или эмульсиями виниловых смол с последующей коагуляцией этих эмульсий и переработкой материала в пластины, покрываемые связующим в-вом, напр. р-рами или эмульсиями каучука или виниловых смол; затем на пластины наносят волокно или волокнистую пыль. М. А.

См. также: 57741, 57744, 58192, 58206, 58209. 58255, 58322, 59070, 60152

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

60380. Радиоактивные изотопы в промышленности. Селигман (Radioisotopes in idustry. Seligman Henry), Atomics, 1954, 5, № 11, 299—302, 318 (англ.)

Применение радиоактивных изотопов в пром-сти,

а также приборы для определения границы двух несмешивающихся жидкостей и кол-ва одного органич. в-ва, переходящего в другое; контроля сточных вод (Na^{24} и Br^{82}, счетчик Гейгера метровой длины); определения пор фильтров; нахождения границы затвердевания в отлитом алюминии, измерения толщин гнутых поверхностей; установки для снятия статич. зарядов. В. К.

60381. **Радиоактивные вспомогательные средства в промышленности ФРГ. Вестермарк** (Radioaktiva hjalpmedel i västtysk industri. Westermark Torbjörn), I. V. A. tidskr., 1955, 26, № 6, 271—277 (швед.)

60382. **Успехи в исследовании применения новых видов кальциевых солей галогенфосфорной кислоты в качестве флуоресцирующего материала для приготовления ламп дневного света** （新型鹵磷酸鈣系日光燈螢光料試製研究成功），科學通報，Кэсюэ тунбао, 1954, № 5, 54 (кит.)

60383. **Влияние добавления окислителей или восстановителей при обжиге на интенсивность флуоресценции вольфрамата кальция. Нисикава, Ямамото** （タングステン酸カルシウム螢光體における酸化剤ならびに還元剤添加焼成の効果について. 西川邦夫, 山本正之）, 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 471—472 (япон.)

Проведено сравнение интенсивности флуоресценции, возбужденной рентгеновскими лучами, для образцов $CaWO_4$, прокаленных в течение 1 часа при 1100° с добавкой: а) 0,5-10 вес. % окислителей (NH_4NO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$ $K_2S_2O_8$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$) или б) 3—30 мол. % восстановителей (щавелевая к-та, оксалат NH_4 или Ca, NH_4Cl или $(NH_4)_2CO_3$). Все добавки снижают интенсивность флуоресценции, за исключением NH_4NO, Na_2SO_4 и $(NH_4)_2CO_3$ которые не оказывают заметного влияния. Г. Р.

60384. **Исследование окисляемости углерода, являющегося сырьем для электродов. I. Изменение окисляемости в зависимости от процесса графитизации. Накагава** （電極原料炭の酸化特性に關する研究. その1. 黒鉛化にともなう酸化特性の變化. 中川雅直）, 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 6, 431—434 (япон.)

Методом гравитометрии изучено изменение окисляемости различных образцов порошкообразного сырья для угольных электродов, работающих при высоких т-рах, в зависимости от графитизации. Установлено, что при т-ре обжига <1300° труднее окисляются трудно графитизирующиеся образцы, а при т-ре >2500°, наоборот, хорошо графитизирующиеся. В пределах т-р обжига 2000—2500° окисляемость образцов менялась непоследовательно, что объясняется различными изменениями поверхности р-ции окисления при изменении структуры пор при обжиге. Сделан вывод, что для произ-ва электродов из аморфного углерода больше всего подходит трудно графитизирующийся кокс. В. Ш.

60385 П. **Катализаторы. Брадфорд, Рейнолдс** (Catalysts. Bradford B. W., Reynolds P. W.) [Jmperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 716235, 29.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 5, 3447 (англ.)]

Катализаторы (напр. BPO_4 из H_3BO_3 и H_3PO_4) в виде сфер диам. 3—10 *мм* для процессов, осуществляемых в жидкой фазе в неподвижном слое, изготавливаются из пластич. материала Этот материал шприцуется или каландрируется в форме цилиндрич. стержней, которые разрезаются на короткие заготовки. Заготовки формуются между двумя плоскими поверхностями, совершающими движение в двух противоположных направлениях, напр. между двумя конвейерными лентами, движущимися в противоположные стороны с различной скоростью, одна из которых совершает горизонт. возвратно-поступат. движение. Б. К.

60386 П. **Приготовление микрошариков катализатора из алюмосиликатного геля** (Process for preparing microspheres of silica-alumina gel catalyst) [Davison Chemical Corp.]. Англ. пат. 691574, 13.05.53

Микрошарики алюмосиликатного катализатора получают, смешивая р-ры силиката Na и H_2SO_4 (pH осадка ~9,3), добавляя затем H_2SO_4 до pH 2,5—6. Полученный гель пропитывают р-ром $Al_2(SO_4)_3$ и осаждают Al_2O_3 водн. NH_3. Шлам с pH-6,0 — 7,5 фильтруют, взмучивают и сушат распылением в горячих газах при 100—815° до влажности <8% (лучше 3—4%). Катализатор отмывают от растворимых солей, напр. разб. р-ром $(NH_4)_2SO_4$ и водой, и кальцинируют до содержания H_2O ~2%. Типичный катализатор содержит 12% Al_2O_3 и 12% H_2O. Ю. Г.

60387 П. **Способ приготовления аэрозолей. Венк** (Verfahren zur Erzeugung von Aerosolen. Wenk Paul) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ, 936868, 22.12.55

Диспергирование жидкости происходит за счет пьезоколебаний излучателя (из материала типа титаната Ba), выполненного в виде желоба (I), в который жидкость поступает самотеком. Образующийся очень равномерный аэрозоль уносится потоком газа, подаваемого через сопло, расположенное над I и имеющее требуемую форму (круглую, овальную или вытянутую по длине I). Крупные частицы тумана падают обратно в I и снова диспергируются; избыток жидкости стекает в приемник. Л. Х.

60388 П. **Водоотталкивающие аэрогели** (Water-repellent aerogels) [National Research Council.]. Австрал. пат. 159082, 14.10.54

Водоотталкивающий слой на аэрогеле создается в-вом или в-вами, которые растворяются при нагревании в автоклаве и после испарения р-рителя остаются в виде водоотталкивающей пленки на поверхности частиц аэрогеля. И. З.

60389 П. **Способы производства системы электродов** (Methods of manufacturing electrode systems) [Philips Electrical Industries Ltd.]. Англ. пат. 713722, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, №3, i336 (англ.)]

Металлич. сердечник вставляется в металлич кожух, промежуток между ними заполняется изоляционным материалом и после этого сердечник вытягивается подобно волочению проволоки. Затем оболочка с части волоченой проволоки снимается и остаток закрепляется в держателе, а металлич. сердечник поддерживает электрод транзистора или детектора. М. Л.

60390 П. **Усовершенствование экзотермических составов, агломерированных связующим веществом, и способ их получения. Фрейзер** (Perfectionnements relatifs aux compositions exothermiques agglomérées par un liant et à leurs procédés de préparation. Fraser Alan R.). Франц. пат. 1081020, 15.12.54 [Chimie et Industrie, 1955, 74, № 5, 966 (франц.)]

Брусок, содержащий металлич. смеси, способные к экзотермич. р-циям, состоит из тонкоизмельченных твердых металлич составных частей, восстанавливающего соединения и окисляющего агента. Последние реагируют при воспламенении с выделением очень большого кол-ва тепла. Все компоненты тесно смешиваются и связываются термопластичным смолистым в-вом с т-рой размягчения ниже т-ры плавления окисляющего агента. Блок содержится в металлич. кожухе. Ю. М.

См. также: Катализаторы 59219

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

60391. Исследования по коррозии металлов.—(Corrosion research.—), Proc. Finishing, 1954, **7**, № 7, 92—99 (англ.)

Работы, выполненные в хим. исследовательской лаборатории в Тедингтоне, по вопросам коррозии и защиты металлов. М. М.

60392. Лаборатории по исследованию коррозии металлов. Себелкор — центр коррозионных исследований в Бельгии. Пирсон (Corrosion research laboratories Cebelcor — the Belgian corrosion research centre. Pirson Alex), Corros. Technol., 1955, **2**, № 11, 348—354, 361 (англ.)

Обзор о направлении теоретич. и практич работ, выполненных центром коррозионных исследований в Бельгии — Себелкором,— и о характере деятельности этого центра. И. Л.

60393. Исследование по теории местных элементов. Сообщения I, II. Симодайра (腐蝕における局部電池に關する理論. 第 1,2 報. 下平三郎), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals,1955, **19**, № 11, 666—670; 670—673 (япон.; рез. англ.)

I. На основании термодинамики необратимых процессов применительно к явлениям коррозии металлов в р-рах к-т, а также изучения зависимости между поляризацией и электрохим. коррозией, получены следующие результаты: 1) скорость анодного процесса равна скорости катодного процесса; это положение вытекает из того факта, что в стационарных условиях скорость изменения энтропии минимальна; 2) найдены выражения для электродного потенциала и скорости коррозии в зависимости от равновесных потенциалов анода и катода, толщины диффузионного слоя и конц-ии растворенного кислорода; 3) найдено выражение для скорости коррозии в зависимости от электродного потенциала.

II. В результате применения термодинамики к поляризационным явлениям при коррозии металлов в р-рах к-т сделан вывод о том, что перегиб в поляризационных кривых обусловлен не влиянием величины поверхности и не пересечением кривых поляризации от внешнего источника тока с кривыми внутренней поляризации, а изменением полярности и соответствующего коэфф. Металлы могут пассивироваться как в результате поляризации от внешнего источника тока, так и в результате поляризации вследствие работы местных элементов. И. Л.

60394. Исследование основных закономерностей коррозии сплавов. I. Эвтектические бинарные сплавы. II. Бинарные сплавы, образующие твердые растворы. Часть 1. К вопросу о зависимости между адсорбцией водорода и скоростью коррозии. Отани (合金の腐蝕に關する基礎的研究. 第1報. 共晶型二元合金. 第2報. 固溶體型二元合金. その1. 腐蝕度と水素の吸着. 吸收との關係 大谷南海男), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 11, 674—677; 677—680 (япон.; рез. англ.)

I. Для случая, когда наблюдается большое влияние контакта между двумя компонентами (А и С) бинарного эвтектич. сплава и сравнительно малое влияние окисных пленок на поверхность сплава, выведена ф-ла, показывающая связь между разностью потенциалов А и С, уд. сопротивлением коррозионной среды, поляризацией, кол-вом анодных и катодных составляющих, хим. составом сплава и коррозионным током. При помощи этой ф-лы показано наличие точки максимума на кривой зависимости силы коррозионного тока от конц-ии сплава. Если толщина окисной пленки невелика, то с уменьшением размеров зерен сила коррозионного тока растет.

II. На основании исследования зависимости между энергией связи между атомами различных металлов и энергией адсорбции атомов водорода, а также между адсорбцией водорода и энергией активации процесса, происходящего на водородном электроде (на бинарных сплавах, образующих твердые р-ры), рассматривается возможность вычисления зависимости скорости коррозии от состава сплава. И. Л.

60395. Зависимость между изменением потенциала металла и его коррозией в нейтральном растворе солей. Като (中性鹽溶液中における同種金屬の電位變化と腐蝕量との關係. 加藤 正義), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 11, 570—574 (япон.; рез. англ.)

Изучена зависимость изменения потенциала от скорости коррозии в нейтр. р-рах KCl (0,1 и 0,01 н.) для образцов мягкой стали, подвергнутых предварительной электрополировке в трех различных ваннах. Отмечена закономерность, на основании которой выведено заключение о том, что большей коррозионной стойкости соответствуют малые изменения потенциала и наоборот. А. Ш.

60396. Влияние геометрических факторов в электрических измерениях, относящихся к коррозии, и их предотвращение. Швердтфегер, Денисон (Geometric factors in electrical measurements relating to corrosion and its prevention. Schwerdtfeger W. J., Denison Irwing A.), Corrosion, 1955, **11**, № 10, 25—34 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 47963

60397. Коррозия под напряжением обручального золотого кольца. Рейнхарт (Stress corrosion cracking of a gold wedding ring. Reinhart Fred M.), Corrosion, 1955, **11**, № 12, 15—16 (англ.)

Причиной коррозии кольца (39% Au, 43,5% Cu, 12,3% Ag, 5,2% Zn, <0,1% Ni), находившегося длительное время в саду, в условиях воздействия почвы, явилось напряженное состояние низкопробного сплава золота. Появление коррозии, видимо, было обусловлено наличием внутренних трещин, имевшихся уже при изготовлении кольца, и действием пота при ношении кольца или влиянием удобрений, которые вносились в почву. Не исключено, что коррозия под напряжением явилась следствием одновременного влияния этих факторов. М. В.

60398. Коррозия малоуглеродистой стали при трении на воздухе и в атмосфере азота. [Дискуссия по статье: Фын И-мин, Юлиг]. (Fretting corrosion of mild steel in air and in nitrogen. Discussion on the paper of I-Ming Feng and H. H. Uhlig), J. Appl. Mach., 1955, **22**, № 3, 436—438 (англ.)

Отмечено, что потеря веса не всегда является достаточным критерием для оценки коррозии при трении. Указывается, что на воздухе с высокой относительной влажностью повреждения от коррозионного истирания неглубокие, а при небольшой относительной влажности они имеют значительную глубину. Это должно влиять на сопротивляемость стали усталости. Измерением контактного сопротивления между трущимися поверхностями определено, что вскоре после начала испытания трущиеся поверхности разделены между собой окисным слоем с высоким сопротивлением и что даже при сравнительно небольшой влажности воздуха может иметь место конденсация водяных паров на продуктах коррозионного истирания. См. РЖХим, 1955, 33545. И. Л.

60399. Коррозия проволоки высокой прочности под напряжением. Эверлинг (Stress corrosion in high tensile wire. Everling Walter O.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 3, 316—319, 346—347 (англ.)

Исследование коррозионного поведения образцов стали с 0,67% C, в которых создавались изгибающие напряжения, а также образцов в виде петель с содержанием C в стали 0,5—0,8% в р-рах NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3 показало, что коррозионное растрескивание (КР) наблюдается только в р-рах, содержащих ионы NO_3^-. Растрескивание носит межкристаллитный характер; в холоднотянутой проволоке оно происходит вдоль оси, а в проволоке, отпущенной в масле, поперек оси. КР проволоки мало зависит от метода повышения ее прочности (термич. обработка или механич. нагартовка), величины напряжения (при условии, что оно невелико), pH р-ра и содержания C в стали (в пределах 0,5—0,8%). Отпущенная в масле проволока значительно более чувствительна к КР, чем проволока холодной протяжки. И. Л.

60400. Своеобразные коррозионные явления в предохранителях малой мощности. Деман (Eigenartige Korrosionserscheinungen bei Feinsicherungen. Deman A.), Nachrichtentechn. Z., 1956, **9**, № 1, 19—20 (нем.)

При эксплуатации предохранителей типа F 49, установленных в пусковом выключателе, с течением времени наблюдалась задержка в выключении тока. Это явление было вызвано тем, что на плавких вставках между припоем и краем вставки образовались рыхлые продукты коррозии белого цвета. На микрошлифах было видно интенсивное разрушение припоя. Причиной коррозии являлось то обстоятельство, что Ag-покрытие наносилось не только на припой, но и на поверхность вставки. Припой, Ag и латунь образовали гальванич. элемент, в котором припой работал в качестве анода и подвергался быстрому разрушению. Было установлено, что диффузия Ag в припой практически не влияет на т-ру плавления припоя. Исследование показало возможность предупреждения коррозии и получения прочного соединения припоя с латунью без применения Ag при условии тщательного удаления остатков флюса. Е. З.

60401. Данные по коррозии при повышенных температурах. Сводка данных, собранных техническим комитетом Т-5В.—(High temperature corrosion data. A compilation by Technical Unit Committee T-5B on high temperature corrosion.—), Corrosion, 1955, **11**, № 5, 59—63 (англ.)

В таблицу сведены данные по коррозии при т-рах >205° в отношении 65 сред для 31 металлов и сплавов (углеродистая сталь, чугун, нирезист, медь, бронзы, нержавеющие стали, хромомолибденовая сталь с 4—6% Cr, никель и его сплавы, алюминий, свинец, кремнистый чугун, дуримет и др.). Оценка коррозионной стойкости дана по трехбальной системе (высокая, умеренная, низкая). И. Л.

60402. Выбор материала для конденсаторных труб. Тодхантер (Material selection for condenser tubes. Todhunter Harold A.), Corrosion, 1955, **11**, № 5, 39—44 (англ.)

На электростанции Лос-Анжелоса в связи с наличием в воде анаэробных бактерий и полным отсутствием в ней O_2 наблюдается сильная коррозия конденсаторных трубок, изготовленных из Al-латуни, под действием H_2S — продукта жизнедеятельности указанных бактерий. H_2S появляется в воде тогда, когда растворенный в ней O_2 полностью расходуется на окисление органич. в-в, приносимых сточными водами. Мероприятия по очистке воды во внутренней гавани Лос-Анжелоса привели к устранению H_2S и анаэробных бактерий в охлаждающей воде, к появлению в ней $\geqslant 3$ *мг/л* O_2 и увеличению срока службы конденсаторных трубок с 1 года до 5—10 лет. Сильная электрохим. коррозия концов труб и трубных досок наблюдается при наличии чугунных водяных камер, графитизация которых делает их катодными по отношению к цветным металлам и сплавам. Биологич. обрастания опасны и вследствие вызываемого ими увеличения скорости потока воды и его завихрений. Адмиралтейская латунь хорошо служит в чистой морской воде при т-ре до 38° и скорости потока до 1,5 *м/сек*; для более высоких скоростей пригодны Al-латунь, бронза и Cu-Ni-сплавы, в особенности Cu-Ni-сплав с 0,5% Fe. А. М.

60403. Предотвращение наводораживания стали путем продувки воздухом. Боннер, Бернем (Air injection for prevention of hydrogen penetration of steel. Bonner W. A., Burnham H. D.), Corrosion, 1955, **11**, № 10, 49—55 (англ.)

В произ-ве бензина из природного газа, компрессии нефтезаводского газа и переработке нефти имеет место наводораживание стали, которое, очевидно, объясняется коррозионным воздействием на сталь H_2S с образованием FeS. Выделяющийся при этом в активной форме водород диффундирует в сталь. Торможение р-ции образования FeS может быть достигнуто добавлением полисульфида или таких реагентов, как O_2, свободная S или ионы Fe^{+3}, вызывающие образование полисульфида в щел. водн. р-рах. Опыты, проведенные в производственных условиях в продолжение 1—2 лет, показали, что при повышении pH р-ра до 7,8 и пропускании воздуха в потоке газа скорость диффузии водорода в сталь падает практически до нуля. Существенное влияние на скорость коррозии оказывает постепенно накапливающийся в аппаратуре тиоцианат аммония. Установлено, что в присутствии воздуха и при парц. давлении H_2S, равном 1 *ат*, сталь А-285 сорта С устойчива в р-ре тиоцианата аммония, если его конц-ия не достигает 10 вес.%, а pH р-ра превышает 7,8, даже при т-ре 88°. Сплав инконель практически не корродирует в 30%-ном р-ре тиоцианата аммония. Этот компонент легко растворяется в воде и удаляется из аппаратуры путем ее промывки водой. Е. З.

60404. Опыт эксплуатации установок, подвергающихся воздействию аминов. Фиган, Лолер, Рамс (Experience with amine units. Feagan R. A., Lawler H. L., Rahmes M. H.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 6, 167—168 (англ.)

Опыт работы с пятью установками по очистке газа от H_2S и CO_2 аминами показал, что в последнее время ~50% эксплуатационных расходов вызываются коррозией аппаратуры, в то время как расходы на моноэтаноламин, в связи с его потерями, составляют ~30%. Коррозия главным образом наблюдается в подогревателях регенераторов, регенераторах, насосах, теплообменниках и трубопроводах. Для борьбы с коррозией и потерями амина рекомендуется обеспечить достаточную мощность установок, чтобы эксплуатировать их на 15%-ном р-ре моноэтаноламина вместо 20—30%-ного (наименьшая коррозия аппаратуры наблюдается на тех установках, на которых циркулируют большие объемы р-ра моноэтаноламина); избегать перегрева подогревателей; в качестве теплоносителя применять пар низкого давления (3,5—5,5 *ат*) (особенно опасно применение в качестве теплоносителя горячего масла); избегать контакта разнородных металлов; отдавать предпочтение регенераторам с защитным покрытием, с насадкой из колец Рашига, а не регенераторам с колпачковым устройством; обращать особое внимание на аппарат для периодич. перегонки амина и на фильтры для удаления из амина нелетучих примесей (предполагается, что продукты разложения и окисления амина способствуют коррозии); во избежание коррозионного

растрескивания, по возможности, подвергать детали оборудования термич. обработке для снятия внутренних напряжений; избегать слишком высоких рабочих давлений в регенер.торах. И. Л.

60405. **Коррозия бронированного кабеля на бумажных фабриках. Малви, Куинлан** (Corrosion of cable armors in paper mills. Mulvey B. J., Quinlan J. F.), Tappi, 1955, **38**, № 7, 403—408 (англ.)

Для выбора наиболее коррозионностойкого материала, применяемого для брони кабеля на бумажных ф-ках, были проведены трехгодичные испытания четырех сортов Al, трех сортов нержавеющих сталей (НС), трех сортов бронзы, двух сортов Ni и монель-металла. Образцы испытывались в атмосферных условиях ф-к (бумага изготовлялась из сульфатной и сульфитной целлюлозы). Наиболее коррозионностойкими оказались Al и НС, однако точечная коррозия была меньшей у Al. Учитывая, что Al более дешев, чем НС, наиболее подходящим материалом является Al. Дополнительным подтверждением целесообразности применения Al в условиях бумажного произ-ва является высокая стойкость оконной арматуры, перил лестниц и др., изготовленных из сплавов Al, что было установлено на одной из ф-к. Поскольку в щел. среде Al нестоек, то рассматривается возможность покрытия его полихлорвинилом. М. В.

60406. **О коррозии стали нефтью из Надьлендьели. Чокан** (A Nagylengyeli nyersolaj által acélon elődézett korrózióról. Csokán Pál), Kohász. lapok, 1956, **11**, № 2, 55—63 (венг.)

Экспериментальный материал по коррозии деталей дистилл. установки при переработке нефти с большим содержанием серы. М. М.

60407. **Материалы для насосов центральных электростанций. Годшалл** (Materials for central station pumps. Godshall J. B.), Corrosion, 1954, **10**, № 1, 21—24 (англ.)

Указывается, что повышение т-ры, давления и чистоты питательной воды на электростанциях вызывает коррозионно-эрозионные явления в питательных насосах. Для насосов, работающих в коррозионно-эрозионных условиях, рекомендуются стали с содержанием 5% Cr и 0,5% Mo. Увеличение легирующих добавок к стали не вызывает заметного повышения стойкости. Для валов насосов рекомендуются нержавеющая сталь с 13% Cr или монель-металл «К». Насосы, служащие для откачки конденсата пара подогревателей, если в воде находятся растворенные CO и O_2, должны изготовляться из бронзы или стали с 13% Cr. Если загрязнений в воде нет или если т-ра воды низкая, для корпуса насоса применяется чугунное или стальное литье, а для рабочего колеса — бронза. Материалы для циркуляционных насосов зависят от характера воды. В случае пресной воды корпуса применяются чугунные, а рабочее колесо — бронзовое; в случае морской воды желательно, чтобы насос изготовлялся из бронзы. В насосах, работающих на сильно загрязненной воде, иногда необходимо иметь рабочее колесо из нержавеющей стали, а корпус из бронзы. Во избежание коррозионной усталости для условий значительной коррозионной активности рекомендуется изготовление валов насосов из монель-металла или из нержавеющей стали. Н. Л.

60408. **О медных сплавах, применяемых в химической промышленности. Одзаки, Оцу** (化學工業用銅合金材料について.小崎正秀.大津武通），化學工業， Кагаку корё, Chem. Ind., 1956, **7**, № 2, 6—10 (япон.)

60409. **Применение кобальтовых сплавов для химического оборудования. Накаи** (化學機器用コバルト基合金とその應用・中井良一），化學工業， Кагаку корё, Chem. Ind., 1956, **7**, № 2, 23—27 (япон.)

60410. **Антикоррозионные свойства нержавеющей стали и ее применение. Кинукава** (ステンレス鋼の耐蝕性その應用・絹川武良司），化學工業， Кагаку корё, Chem. Ind. (Tokyo), 1956, **7**, № 2, 2—5 (япон.)

60411. **Очистка металлов. Уорринг** (Cleaning metals. Warring R. H.), Mechanics, 1954, **55**, № 23, 416—419 (англ.)

60412. **Очистка резервуаров нефтеналивных судов. Аренд** (Tank cleaning in oil tankers. Arend A. G.), Petroleum, 1956, **19**, № 2, 49, 56 (англ.)

Ряд практич. мероприятий по очистке внутренней поверхности резервуаров, обеспечивающих экономию времени, безопасность и высокое качество работ. Т. Ш.

60413. **Соображения относительно травления железа и стали. Часть I. Этерен-Панхёйзер** (Betrachtungen über das Beizen von Eisen und Stahl. Teil. Oeteren-Panhäuser K. A. van), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 2, 49—53 (нем.)

Рассматриваются процессы травления железа и стали в различных минер. к-тах, образование окалины, хим. р-ции, протекающие при травлении в H_2SO_4, HCl (к-та), H_3PO_4, HNO_3 и HF к-тах, использование отработанных травильных р-ров. Е. З.

60414. **Коррозионное сопротивление покрытий на воздухе. Икеда, Хаякава, Оцуки** (メッキの大氣中における耐蝕性池田温，早川庄三，大槻忠雄），東芝レビュー, Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1956, **11**, № 1, 59—75 (япон.; рез. англ.)

В течение 1,5 года в восьми местах от Кюсю до Хоккайдо велись испытания покрытий на атмосферную коррозию как под открытым небом, так и в помещении. Результаты испытаний суммированы в виде кривых скорости коррозии. Были сделаны следующие выводы; 1) Zn- и Cd-покрытия отличаются одинаковой стойкостью как на воздухе, так и в помещении, в то время как Ni- и Cr-покрытия показывают плохие результаты на открытом воздухе; 2) хорошие результаты дают комбинированные покрытия; 3) анодная защита основного материала является необходимой; 4) защита покрытиями от морской коррозии мало эффективна. Н. С.

60415. **Защитные покрытия для металлов при высоких температурах. Гольдбек** (Schutzüberzüge auf Metallen gegen Verzunderung bei hohen Temperaturen. Goldbeck O. von), Metalloberflache, 1954, **A8**, № 6, A81—A85 (нем.)

В качестве высокотемпературных защитных покрытий рекомендуются покрытия, полученные методом алитирования, хромирования, а также керамич. покрытия. Эти покрытия применяются в камерах для взрыва. М. М.

60416. **Защита деталей электронных аппаратов от коррозии в присутствии озона. Бьонди** (Corrosion-proofing electronic parts against ozone. Biondi F. J.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 4, 39 (англ.)

В связи с работой электронных аппаратов при высоком напряжении атмосфера, в которой эксплуатируются такие аппараты, часто содержит озон, вызывающий коррозию металлич. деталей. Во избежание этого явления на детали магнетрона, изготовленные из железных сплавов, наносится гальванич. путем слой Ni толщиной 18 μ, после чего деталь выдерживается в течение 15 мин. при 925° в атмосфере H_2. После этого деталь покрывается свежим тонким слоем Ni, на который наносится слой Rh толщиной 0,6 μ. На таком покрытии оксидные пленки, обладающие высоким контактным сопротивлением, не образуются. Н. Л.

60417. **Скорость образования сплава на жести, подвергнутой электролитическому лужению, при температуре 193—227°. Ламберт** (The alloy growth

rate of 0.25 pound electrolytic tin plate in the temperature range, 380-440 F. L a m b e r t W i l l i a m N.), Corrosion, 1955, **11**, № 10, 56—60 (англ.)

Для улучшения декоративных свойств и сопротивления коррозии жесть после электролитич. лужения подвергают нагреву. При этом образуется сплав Fe-Sn, который оказывает существенное влияние на пластичность жести. Изучение влияния т-ры и продолжительности нагрева на образование сплава Fe - Sn при выдержке в течение 5—30 мин. в масляной ванне, не вызывающей растворения Sn при т-ре 193, 204, 216 и 228°, показало, что общее содержание Sn в сплаве и продолжительность нагрева (t_Δ) связаны между собой следующим ур-нием: $Sn = a(t_\Delta + b)^n$, где a, b и n — константы для данной кривой. Численное значение констант было получено путем построения графиков, $Sn = t_\Delta$ в логарифмич. координатах. В результате дифференцирования ур-ния кривой роста сплава с учетом первоначального веса сплава было найдено следующее выражение для скорости роста сплава Sn - Fe: $dSn_\Delta/dt_\Delta = an(a/Sn)(1-n)/n$, где Sn_Δ — вес Sn, образовавшегося при нагревании. Установлено, что т-ра нагрева луженой жести при горячей сушке покрытий оказывает более существенное влияние, чем продолжительность нагрева. Снижение т-ры на 12° позволило увеличить продолжительность нагрева примерно в два раза, сохраняя при этом вес свободного Sn без изменения. Е. З.

60418. **Покрытия сплавом олова взамен никельхрома. Б р и т т о н** (Tin alloy coatings as alternatives to nickel-chromium. B r i t t o n S. C.), Tin and Uses, 1955, № 33, 10—12 (англ.)

Изучено коррозионное поведение покрытия из сплава Sn - Ni по сравнению с Cr-покрытием при испытании в атмосферных условиях. Общая толщина покрытий составляла ~25—40 μ. Показано, что Cr-покрытия на бронзовом подслое отслаиваются при испытании. Cr-покрытия, нанесенные на бронзовый (15 μ)+никелевый (15 μ) подслой, дают очень хорошие результаты, причем лучше, чем Ni - Cr общей толщиной 40 μ. Ni - Sn-покрытие на стали или бронзе остается блестящим после испытания, хотя появляется некоторое кол-во пор, причем в отсутствие дождя Ni - Sn-покрытия сохраняют блестящий вид лучше, чем Ni - Cr. В пыльной атмосфере Ni - Sn-покрытия кажутся более загрязненными, чем Ni - Cr. Показано благоприятное влияние бронзового подслоя на внешний вид при коррозионном испытании покрытий Sn - Ni и Ni - Cr. Отмечается, что замена Ni на Ni - Sn-подслой под Cr-покрытие уменьшает коррозию в порах покрытия. З. С.

60419. **Термохромирование железа и стали в вакууме. Г о р б у н о в Н. С.**, Тр. Комис. по борьбе с коррозией металлов АН СССР, 1956, вып. 2, 155—165

60420. **О термодиффузионных покрытиях на металлах. И з г а р ы ш е в Н. А.**, Тр. Комис. по борьбе с коррозией металлов АН СССР, 1956, вып. 2, 149—154

60421. **Диффузионное хромирование и экономичный метод повышения сопротивления коррозии, жаростойкости и износостойкости.** — (Chromium diffusion. An economical method of treatment for corrosion heat and wear resistance.—), Australas. Manufacturer, 1955, **40**, № 2050, 32—34, 36, 72—75 (англ.)

Рассматриваются основные положения диффузионного хромирования, материалы, подвергаемые хромированию, жаростойкость и износостойкость термохромированных деталей в различных средах. Отмечается возможность сварки и электрополирования деталей после термодиффузионного хромирования и указываются области применения термодиффузионного хромирования. Е. З.

60422. **Плакировка сплавами. Г о р** (Alloy plating. G o r e R o b e r t T.), Prod. Engng, 1955, **26**, № 9, 136—139 (англ.)

Покрытия бронзой, Sn-, Ni-, Ag-сплавами или их комбинациями хорошо предохраняют металлич. изделия от коррозии. Обсуждаются свойства и области применения различных покрытий. Н. С.

60423. **Расширение применения процессов покрытия без тока. Б р е н н е р** (Electroless plating comes of age. B r e n n e r A b n e r), Metal Finishing, 1954, **52**, № 11, 68—76 (англ.)

Обзор по вопросам хим. никелирования (ХН) без тока. Рассматриваются преимущества и недостатки этого метода, механизм образования покрытий, состав ванн, влияние различных факторов на скорость образования покрытий. Обсуждаются процессы ХН, получившие промышленное применение, и указываются области его применения. Библ. 49 назв. Е. З.

60424. **Химическое меднение стали, цинка и алюминия.**—(Het chemische verkoperen van zink, staal en aluminium.—), Offset, 1955, **10**, № 26, 454—455 (голл.)

60425. **Кислотостойкий фарфор, используемый в химическом оборудовании как антикоррозионный материал. И в а о** (化學裝置の防蝕材としての耐酸磁器. 岩尾熙), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 5, 453—454 (япон.)

60426. **Кислотостойкие неметаллические материалы для целлюлозно-бумажной прмышленности. К о л о м е й** (Materiale antiacide nemetalice pentru industria de celulcză şi hirtie. C o l o m e i I.), Ind. lemn., celul. şi hirt., 1956, **5**, № 2, 78—85 (рум.; рез. русс., нем.)

Обзор. физ.-мех. свойств кислотостойких неметаллич. материалов. Описаны кислотостойкие цементы, бетоны, пластмассы. Библ. 9 назв. М. М.

60427. **Пластмассы, используемые в машиностроении. IX. Об использовании тефлона (политетрафторэтилена). М а ц у х а р а** (機械の分野に進出するプラスチックス. 特にテフロンを中心に. [illegible]·原 淸), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, **5**, № 2, 2—5 (япон.)

60428. **О прочности сцепления красок с алюминием. Сообщение 1. Б р о к м а н** (Über die Haftfestigkeit von Anstrichen auf Aluminium. 1. Mitteilung. B r o o c k m a n n K.), Aluminium (Dusseldorf), 1954, **30**, № 7, 279—283 (нем.)

Пониженная адгезия Al к лакокрасочным покрытиям по сравнению с Fe объясняется тем, что пористость естественной пленки Al_2O_3 на Al примерно в 1000 раз меньше, чем образующаяся пленка на Fe. Установлено, что адгезия нитроцеллюлозных лаков к Al возрастает с увеличением степени нитрации. В качестве связующих в-в, повышающих адгезию покрытий к Al, применяют ацетаты, сополимеры хлорвинила — винилацетата — малеиновой или акриловой к-ты или винилового спирта, наносимые в виде прозрачного или пигментированного лака. Установлено, что вес образующейся окисной пленки находится в пределах 15—85 *мг/м²* в зависимости от природы связующего в-ва, причем с увеличением веса пленки адгезия покрытия к Al-фольге возрастает. Отношение толщин искусств. и естественных окисных пленок составляло 1,125—4,25. Помимо этого проводилось изучение окисных покрытий на микрошлифах и путем измерения пробивного напряжения пленки. Из изученных связующих в-в высокой адгезионной способностью обладали смесь нитроцеллюлозы средней вязкости и алкидной смолы, поливинилбутираль, нитроцеллюлоза средней вязкости, сополимер хлорвинила — винилацетата — малеиновой к-ты, лак горячей сушки на основе фенолформальдегидной смолы и травящий

грунт на основе поливинилбутираля, цинкхромата и фосфорной к-ты. Последняя композиция обладала наиболее высокой адгезией. Низкая прочность сцепления была получена при нанесении низко- и высокомолекулярных сополимеров хлорвинила и винилацетата, 95%-ного полихлорвинила, сополимера хлорвинила и винилового эфира и хлоркаучука. Е. З.

60429. К вопросу о влиянии оптических отбеливающих веществ на коррозию меди. Уль (Zur Frage des Einflusses der optischen Aufheller auf die Korrosion des Kupfers. Uhl O.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 10, 793—797 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На основании многочисленных опытов, проведенных в 3 различных лабораториях, установлено, что добавка оптич. отбеливающих в-в (О) в стиральные р-ры не вызывает заметного увеличения коррозии (К) Cu-деталей стиральных машин. Вопреки высказывавшемуся мнению о резком усилении К меди под действием О, установлено, что собственно стиральные щелока (различные щел. комбинации соды и метасиликата) без добавок и с добавками О оказывают сравнительно небольшое влияние на К чистой Cu, вследствие образования достаточно стойкой защитной пленки. При наличии в белильном щелоке 0,5 *г/л* активного Cl^- и 0,2—0,6 *г/л* тиосульфата натрия К, в частности местная, увеличивается в результате разрушения защитной пленки. Установлено, что повышение т-ры оказывает гораздо большее влияние на К, чем применение О, сочетание которых с антихлором ($Na_2S_2O_3$) вызывает некоторое увеличение К (не достигающее, однако, значения, получаемого при максим. т-ре без добавки О). Показано влияние состава щелоков на К, а также увеличение последней при уменьшении конц-ии жирных к-т и повышении щелочности р-ра. Некоторые комбинации соды и метасиликата способствуют К (напр. соотношение 4 : 2) независимо от влияния О. Я. Л.

60430. Торможение кислотной коррозии высокомолекулярными органическими соединениями. Джордж, Хаккерман (Acid corrosion inhibition by high molecular weight nitrogen-containing compounds. George Raymond A., Hackerman Norman), Corrosion, 1955, **11**, № 6, 19—24 (англ.)

Для ряда высокомолекулярных соединений (амины, диамины, продукты конденсации окиси этилена и октадециламина) проведено исследование их адсорбционной способности и замедляющего действия на растворение стального порошка в HCl (к-те). Установлено, что диамины, несмотря на меньшую адсорбируемость, являются более эффективными замедлителями по сравнению с аминами, что объясняется такой ориентировкой адсорбированных молекул, при которой связь с металлом осуществляется через азот, а цепи углеродных атомов направлены вглубь р-ра; в случае диаминов с металлом связываются 2 атома азота, а 2 аминогруппы располагаются по поверхности металла, благодаря чему обеспечивается более прочная связь с металлом и большая степень экранирования относительно меньшим числом молекул. В ряде случаев молекулы меньших размеров (продукты конденсации октадециламина с небольшим числом молекул окиси этилена, некоторые амины) оказывают большее замедляющее действие, что указывает, по мнению авторов, на важную роль свободы передвижения молекул, скорости адсорбции и степени ориентации, которые больше для малых молекул. Вместе с тем увеличение размеров молекулы амина иногда вызывает повышение замедляющего эффекта (напр., переход от хлорида додецилтриметиламмония к хлориду дидодецилдиметиламмония) Замедлители, расположенные в порядке повышения их эффективности, образуют следующий ряд: ацетаты моноаминов, моноамины, диамины, четвертичные аммониевые соединения. Наименьшее действие ацетатов моноаминов может быть объяснено тем, что электроны атома азота, за счет которых осуществляется адсорбция, здесь оказываются частично связанными с ацетатом. Наибольшее действие четвертичных солей обусловлено большими электростатич. силами взаимодействия между ионами тетразамещенного аммония и металлом Е. М.

60431. Смазочные масла — дешевое и эффективное средство защиты от коррозии.—(Doeltreffende en goedkope corrosiewering met behulp van minerale-olie-producten.—), Chem. courant, 1955, **54**, № 1755, 384, 387 (голл.)

60432. Защита от коррозии металлических изделий при их хранении. (Rozsdásodás gátlása, szállítás és tárolás alatt.—), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 12, 388—392 (венг.)

Описаны временные способы защиты от коррозии. М. М.

60433. Способность к очистке и скорости растекания масел. Линфорд, Грабб (Cleanability and oil spreading rates. Linford Henry B., Grubb Paul E.), Plating, 1955, **42**, № 7, 895—902 (англ.)

Изучалась зависимость между скоростью растекания различных смазок, нанесенных на поверхности стали 1010, легированной стали 18-12, и легкостью очистки металлов. Индекс очистки определялся по методике с применением состава, предложенного Линфордом и Заубестром, содержащего (в вес.%): Na_4SiO_4 85, Na_2CO_3 10, смачивающей добавки (Nacconol NR) 5, при конц-ии состава в р-ре 45 *г/л*. Результаты опытов показали, что по мере увеличения скорости растекания смазок время, необходимое для полной очистки поверхности, уменьшается. Е. З.

60434. Внутренняя защита нефтепроводов от морской воды. Бомбара, Джанни (La protezione interna degli oleodotti dall' acqua di mare. Bombara G., Gianni F.), Riv. combust., 1955, **9**, № 12, 940—953 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Для защиты от коррозии нефтепроводов в условиях воздействия морской воды проверены в лабор. условиях электрич. методы защиты и различные антикоррозионные покрытия. В результате чего выявлена возможность сравнительной оценки средств защиты. И. К.

60435. Коррозия и катодная защита в Кувейте. Джеррард (Corrosion and cathodic protection in Kuwait. Gerrard J. S.), J. Instn Electr. Engrs, 1956, **2**, № 13, 2—6 (англ.)

Описан опыт защиты от коррозии подземных и подводных сооружений в Кувейте электрохим. путем с применением тока извне и гальванич. анодов. Указанным способом была защищена крупнейшая в мире погрузочная пристань в Мина-аль-Ахмади, пирсы которой имеют общую длину 2381 *м* и 4000 стальных свай. Стальные сваи при сооружении были покрыты каменноугольной смолой. Вначале сваи были защищены при помощи 270 Mg-анодов весом по 90,6 *кг*, установленных на дне моря под пристанями. Для осуществления полной защиты требовался средний ток в 10,3 $ма/м^2$ или 0,45 *а* на сваю. После первоначальной поляризации и создания защитного известкового слоя этот ток уменьшался до 4,3 $ма/м^2$ или 0,19 *а* на сваю путем введения в электрич. цепь защиты дополнительного сопротивления. Соответствующий выход тока из каждого анода был 6 *а* вначале и 2,5 *а* после уменьшения. В дальнейшем Mg-аноды были заменены системой катодной защиты с наложенным током. Для этой системы были установлены четыре заземления из бросового железа примерно по 10 *т* каждое. Заземления располагались на расстоянии 120 *м* от пирса примерно на его середине. В новую систему защиты, питаемую током в 150 *а*, включалось 1535 *м* протяжения пирса, тогда как остальная часть продолжала получать защи-

ту от Mg-анодов. Другая система катодной защиты с наложенным током и графитовыми анодами была установлена для чугунного морского водопровода диам. 44 дюйма, графитизация которого достигла 13 *мм* за 3,5 года. На стальных 12 дюймовых грузовых линиях коррозия за 4 года достигла глубины 6,3 *мм*, несмотря на битумное горячее покрытие толщиной примерно 6,3 *мм*. На одной из пяти пар нефтепогрузочных линий была установлена катодная защита с наложенным током, а на другой паре — Mg-аноды. На новых подводных линиях диам. 24 и 12 3/4'' была осуществлена катодная защита, питаемая током в 150 *а* от выпрямителя. Отмечается также необычная коррозия кабелей, вызываемая бактериальными явлениями. В. П.

60436. Коррозия проводов в прибрежных местностях. Пейдж (Corrosion of line material in coastal areas. Page I. M.), N. Z. Electr. J., 1955, **28**, № 12, 380—382 (англ.)

Результаты исследования скорости коррозии на линиях электропередач на побережье Опунаке в Новой Зеландии показали, что повреждения были вызваны открытым расположением линии, близостью и неровностью береговой линии, что создавало высокую конц-ию соли в атмосфере, присутствием некоторых хим. примесей в почвах данной местности. Воздействие атмосферы вызывало следующие повреждения на линиях: загрязнение изоляторов с последующим коротким замыканием, растрескивание изоляторов, вызываемое ржавчиной нарезки штырей, повреждение коррозией плавких предохранителей высокого и низкого напряжения, ржавление трансформаторных баков и охладительных трубок, уменьшение поперечного сечения и соответственное ослабление проводов как высокого, так и низкого напряжения. Для устранения загрязнения изоляторов применяется периодич. промывка водой под давлением в 5,2 *кг/см²*. Предупреждение ржавления штырей возможно применением пластмассовых стержней с металлич. сердечником, резиновых чехлов или пластмассовых корпусов, изготовлением штырей из нержавеющей стали или окраской их. Плавкие предохранители могут быть заменены жидкими. Трансформаторные баки защищаются окраской, причем наилучшие данные показали цинкхроматные праймеры. Испытания также показали, что сплошная проволока лучше сопротивляется коррозии, чем скрученная, особенно при малых диаметрах. Измерения сечения проволоки после нескольких лет работы и данные о разрывах на милю показывают, что для скрученного провода уменьшение поперечного сечения достигает 12%, тогда как для сплошного только 4,6% В. П.

60437. Катодная защита от коррозии.—(Corrosiebescherming door kathodepotentialen.—), Chem. courant, 1955, **54**, № 1755, 365 — 366, 369 — 370, 373 (голл.)

60438. О влиянии катодной поляризации стальных газопроводов в условиях электрозащиты на состояние изоляционного битумного покрытия. Францевич И. Н., Пилипенко Н. А., Ляшенко М. Е. В сб.: Вопр. порошковой металлургии и прочности материалов. Вып. 3, Киев. АН УССР, 1956, 122—136

Рассматриваются вопросы о допустимом максим. защитном потенциале катодной защиты (МЗП) стальных трубопроводов на газопроводе Дашава — Киев. В лабор. условиях были испытаны битумные покрытия толщиной 1,5—3,8 *мм* в течение 785 дней. МЗП имели величины в — 1,0; —1,3; —1,6; —2,0 *в*. Лабор. испытания показали, что отслаивание изоляции происходит раньше всего при более тонких покрытиях или при наличии первоначальных повреждений на слое покрытия. Вообщем, чем больше был максим. отрицательный потенциал, тем скорее наступало отслаивание. На основании этого авторы считают правильным постепенное уменьшение МЗП по мере ухудшения качества изоляции на трубопроводе. Этот метод был применен на газопроводе Дашава — Киев, причем уменьшение потенциалов на стыках отдельных станций восполнялось установкой Mg-протекторов или даже целых катодных станций. Однако авторы считают, что при окончательной порче изоляции величина МЗП уже не должна ограничиваться технич. соображениями, а только экономич. Приводятся результаты обследования состояния защитной изоляции газопровода Дашава — Киев, проведенного в 1949, 1952 и 1954 гг. При 1-м обследовании практически не было обнаружено ухудшения состояния изоляции. При 2-м обследовании газопровода повреждения были обнаружены уже в 38% вскрытий, причем в 21% были обнаружены трещины покрытия, а в 17% повреждения были вызваны корнями растений. Однако прямые измерения проводимости покрытия, проведенные при этом обследовании, показали практически те же значения, которые были и раньше. Обследование 1954 г. включало только 24 шурфа. Из них только в 4 шурфах не было обнаружено признаков разрушения изоляции. В 10 случаях были обнаружены трещины и признаки старения изоляции. Только в 4 случаях были обнаружены случаи повреждения изоляции корнями растений. В. П.

60439. Использование индуцированного переменного тока для катодной защиты изолированного трубопровода. Белласаи (Induced alternating current used for cathodic protection of a coated pipe line. Bellassai S. J.), Corrosion, 1956, **12**, № 1, 17—19 (англ.)

Описана установка катодной защиты с питанием блуждающим переменным током. Сварной газопровод длиной 1,77 *км*, диам. 6 дюймов, изолированный битумной мастикой «Сомастик», проходит параллельно высоковольтной линии электропередачи. Уже через 4 года после сооружения газопровода на болотистом участке появились первые сквозные проржавления. Измерения показали на присутствие сильных блуждающих переменных токов. Дальнейшие измерения, проведенные с целью выяснения возможности естественного выпрямления тока, показали, что хотя имеет место переменный ток, создающий потенциал переменного тока труба — почва до 8,5 *в*, коррозия могла быть отнесена только за счет возникновения местных коррозионных элементов на металле. Для проверки выводов были установлены 3 группы образцов, по 4 штуки, размерами 78×152 *мм*. 1-я группа имела соединения между собой и не была присоединена к газопроводу, 2-я группа была соединена между собой и была присоединена к газопроводу, 3-я не имела никаких присоединений. По истечении 5 месяцев потери от коррозии для 1-й группы образцов были равны 2,45%, от 2-й группы — 15,50% и 3-й — только 1,82%. Для определения возможности применения катодной защиты, питаемой выпрямленным индуцированным током, была сначала установлена временная станция с выпрямительными столбиками, которая давала постоянный ток защиты до 2 *а*. Постоянная станция катодной защиты была рассчитана на общее напряжение в 3 *в* и силу тока в 1,4 *а* при общем сопротивлении защитной электрич. цепи в 2,1 *ом*. Выпрямительная селеновая установка имела пределы выхода тока в 5*а* и 15 *в*. Заземление, общее сопротивление растекания которого было 0,3 *в*, состояло из 10 графитовых анодов размерами 7,6×152 *см*, расположенных на интервалах в 7,3 *м*. Результативное напряжение тока катодной защиты оказалось равным 2,8 *в*, а постоянный ток изменялся от 1,36 до 1,43 *а*. В. П.

60440. Некоторые способы борьбы с морской коррозией. Курно (Quelques possibillités de lutte contre la corrosion à la mer. Cournot Jean), Navires, ports et chant., 1956, **7**, № 68, 33—34 (франц.)

Изучено влияние различных способов подготовки поверхности под окраску при морской коррозии. Испытание проводилось в туманной камере, окраска состояла из слоя тонкого праймера и одного слоя глицерофталевой краски. Образцы имели спец. начальное повреждение окраски в виде двух перекрещивающихся царапин. 1-й способ подготовки поверхности заключался только в удалении жира р-рителем, 2-й — в фосфатировании и 3-й — в бондеризации. Наилучшие результаты были получены при бондеризации, при которой только через 308 час. появилось легкое окисление мест царапин, в то время как при 1-м способе подготовки уже через 212 час. произошло полное отслаивание окраски, распространявшееся от царапин. Дается подробная характеристика грунтовки типа «P. S.» В. П.

60441. Современное состояние техники антикоррозионной защиты в области производства, передачи и распределения электроэнергии. Исияма (發電·送電·配電施設の防蝕技術の現狀·石山豐文), 電氣學會雜誌, Дэнки гаккай дзасси, J. Inst. Electr. Engrs Japan, 1954, **74**, № 9, 1117—1122 (япон.)

Рассматриваются вопросы защиты от коррозии водяных турбин. Отмечается, что в качестве материалов, сопротивляющихся кавитации, в США применяют Al-бронзу, стальное литье, чугун, нержавеющую сталь типа 18/8 и другие материалы. Покрытие «неоплен» эффективно защищало от коррозии детали водяных турбин. На 24 гидроэлектростанциях были получены положительные результаты при катодной защите стальных сеток и конденсаторов. Указывается, что с целью уменьшения величины остаточных напряжений, вызывающих растрескивание, в США наблюдается тенденция к переходу от клепки к сварке котлов. Причиной коррозии подшипников генераторов являются утечка тока и образование статич. электричества. Это явление устраняют путем заземления вала генератора. С целью повышения износостойкости трущихся деталей рекомендуется применять в качестве смазки дисульфид молибдена. Отмечается, что путем сочетания электрохим. защиты и защитных покрытий была предотвращена коррозия морского кабеля. Е. З.

60442. Случай образования значительного потенциала по отношению к земле на металлических частях забора. Стетлер («Hot fence» is unexpected ground bed hazard. Stetler Frank E.), Corrosion, 1955, **11**, № 5, 17 (англ.)

Описан случай, когда при строительстве забора три столба были вбиты в мокрый бетон, соприкасавшийся с зарытыми в землю вертикально расположенными электродами катодной установки (90 *в*). Прикосновение к столбам вызывало удары от электрич. тока. При исследовании этого случая было также установлено, что соединительный провод от выпрямителя к электродам подвергся коррозии, которая объясняется нарушением гидроизоляции в местах контакта. И. Л.

60443. Катодная защита стальных конструкций. Потери от коррозии предупреждаются магниевыми анодами.—(Cathodic protection of stell structures. Corrosion losses cut with magnesium anodes.—), Mod. Transport, 1956, **74**, № 1921,7 (англ.)

Указывается, что в США для борьбы с коррозией подземных сооружений ежегодно используется 4000 *т* Mg для гальванич. анодов. Необходимая защитная плотность тока для стальных подземных трубопроводов и для стальных оцинкованных резервуаров для горячей воды на основании литературных данных составляет 10,8—32,2 $ма/м^2$, для стальных свай пристаней в морской воде с небольшим приливным течением вначале 64,5—86 $ма/м^2$ и затем только 21,4—32,2 $ма/м^2$. Выход тока из анодов зависит от проводимости среды и для почвы с сопротивлением 2000 *ом·см* составляет для 7,7 *кг* анода 0,1 *а*. Кол-во анодов на 1 *км* 8-дюймового трубопровода в нормальных условиях составляет 2,5—3 шт. при весе каждого в 14,5 *кг* и ожидаемой продолжительности работы в 10 лет. При защите подводных поверхностей один Mg-анод весом 23,1 *кг* защищает поверхность площадью 56 $м^2$. При помощи катодной защиты могут защищаться и другие подземные сооружения различного назначения. В. П

60444 К. Защита от коррозии проводов междугородней связи. Михайлов М. П., Акуленок В. Н., Марченко А. Ф., Перев. с русс. (Protecţia împotriva coroziunii a cablurilor de telecomunicaţii interurbane. Mihailov M. I., Akulenok V. N., Marcenko A. F. Trad. din limba rusa. Bucuresti, Ed. energet. stat, 1955, 216 p., il.) (рум.)

60445 Д. Исследование летучих ингибиторов атмосферной коррозии. Голяницкий О. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1956

60446 П. Метод фосфатирования железных поверхностей. Снайдер, Хеллер (Method of phosphatizing ferriferous surfaces. Snyder Eugene, Heller Ferdinand P.) [American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 516682, 20.09.55

Поверхность железа обрабатывается в двух ваннах, каждая из которых состоит, в основном, из водн. р-ра первичных и вторичных фосфатов щел. металлов и аммония; pH второй ванны поддерживается в пределах 4,7—6,2, pH первой ванны, по крайней мере, на 0,2 ниже значения pH второй ванны, но не ниже 4. М. М.

60447 П. Получение окрашенных защитных слоев на железе. Салль (Traitement de protection et de coloration des métaux ferreux. Salle A.). Франц. пат. 1063139, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8491 (нем.)]

При обработке железных изделий в р-ре состава (в ч.): $NaNO_3$ 47,62; NaOH 428,57; H_2O 476,2; $KClO_3$ 47,61 и $KMnO_4$ 47,61; при 142° в течение 3—20 мин. на них образуются защитные пленки от черного до бронзового цветов. М. М.

60448 П. Нанесение покрытия на Al-поверхность (Coating aluminium surfaces) [American Chemical Paint Co.]. Австрал. пат. 162758, 26.05.55

Для получения коррозионностойкого покрытия поверхность Al подвергают воздействию р-ра, содержащего Cr^{3+}, фторсодержащее соединение и растворимый цианистый комплекс в пропорциях, обеспечивающих образование покрытия. М. М.

60449 П. Средство для обработки поверхности Fe, Zn и Al. Белл (Composition de traitement chimique primaire des surfaces métalliques, son procédé d'application et produits en résultant. Bell Ernest P.) [Continentale Parker]. Франц. пат. 1063872, 7.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8490 (нем.)

Для создания коррозионнозащитных слоев или подслоя для дальнейшей окраски на Al, Zn и Fe употребляется р-р, состоящий из $ZnCrO_4$, смолы, р-рителя для этой смолы и фосфата, содержащего группу NH_4. В качестве примера приводится р-р состава (в %): поливинилбутиральная смола 7; $ZnCrO_4$ 2; глина (в качестве пигмента) 4,3; $(NH_4)_2HPO_4$ 7,6; H_2O 3,1; изопропиловый спирт 62 и метилизобутилкетон 14. М. М.

60450 П. Химическое никелирование (Chemically plating with nickel) [General American Transportation Corp.). Австрал. пат. 163378, 30.06.55

Никель химически осаждается на материале для катализаторов в ванне, содержащей водн. р-р соли Ni, гипофосфит и обязательно алифатич. к-ту, содержащую два карбоксила и имеющую в алифатич. цепи от 3 до 6 углеродных атомов. Вместо к-ты возможно применять ее соли. Л. Х.

60451 П. **Парообразные замедлители коррозии. Уоктер, Стилман** (Vapor-phase corrosion inhibition. Wachter Aaron, Stillman Nathan) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 515917, 23.08.55

В качестве парообразных замедлителей коррозии для пропитки упаковочной бумаги рекомендуется лаурат циклогексиламмония и соль неароматич. амина и карбоновой к-ты, причем амин содержит не более 35 атомов С. Константа диссоциации к-ты $10^{-3}-10^{-8}$. М. М.

60452 П. **Метод борьбы с коррозией и образованием накипи. Оксфорд** (Prevention of corrosion and scale formation. Oxford William F., Jr) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2720490, 11.10.55

Предлагается метод борьбы с накипеобразованием и коррозией в системах с циркулирующей водой, заключающийся в создании на поверхности металла защитной пленки при помощи обработки этой поверхности ацилированным аминоспиртом и ацилированным полиамином. Для сохранения пленки в циркулирующую воду добавляют необходимое кол-во ацилированного аминоспирта и ацилированного полиамина. В патенте в общих чертах уточняется характер аминоспирта и полиамина. И. Л.

60453 П. **Замедлитель коррозии. Радут** (Inhibition de la corrosion. Radut Walter H.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1080119, 7.12.54 [Rev. aluminium, 1956, **33**, № 228, 96 (франц.)]

Состав для замедления коррозии представляет собой водн. р-р фосфата какого-либо металла, фосфорной к-ты, нитратов, хлоратов или нитритов. М. М.

60454 П. **Состав, замедляющий ржавление. Мак-Дермотт** (Rust inhibiting composition. McDermott John P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515720, 16.08.55

Минеральное смазочное масло содержит 1—2% растворимой полимеризованной линолевой к-ты, состоящей в основном из димеров. М. М.

60455 П. **Метод борьбы с коррозией в нефтяных скважинах при помощи замедлителей. Скотт** (Method for inhibiting oil well Corrosion. Scott Willard. R., Jr) [California Research Corp.]. Пат. США 2723232, 8.11.55

Для борьбы с коррозией стальных трубопроводов в нефтяных скважинах, подвергающихся воздействию сырой нефти, CO_2 и воды, содержащей соли, предлагается введение на дно скважины замедлителя коррозии (ЗК), являющегося следующим органич. соединением: $R^4NH(R^3)(R^5)SC(=S)NR^1R^2$, в котором R^1, R^2, R^3, R^4 и R^5 представляют водород или алкильные радикалы с 1—8 атомами С, причем или R^1, или R^2 обязательно должны быть алкильными радикалами. ЗК подается в кол-ве 0,05—0,001% по отношению к воде. Общее кол-во атомов С в алкильных группах от 2 до 20. Предлагаются также ЗК, являющиеся солями первичного или вторичного амина и ди- или моноалкилдитиокарбаминовой к-ты, причем алкильные радикалы, входящие в амин и в к-ту, содержат от 1 до 8 атомов С. И. Л.

60456 П. **Маслянистые составы, не вызывающие коррозии серебра. Робертс** (Oleaginous compositions non-corrosive to silver. Roberts Edward N.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2719125, 27.09.55

Патентуются способы получения и составы смазок для двигателей внутреннего сгорания, не вызывающие коррозии Ag и аналогичных металлов. Один из 14 предлагаемых способов предусматривает получение производных полисульфида 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазола следующим образом: р-р 284 *г* (1,4 моля) *n*-додецилмеркаптана в 600 *мл* CCl_4 хлорируется при т-ре —5—0° в течение двух час. 1,47 моля хлора. Образующийся сульфенилхлорид с целью удаления HCl перемешивают азотом, затем добавляют к р-ру, содержащему шлам, 86 *г* 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазола. Полученную смесь нагревают при т-ре 30° в течение 1,5 часа. Образующийся дисульфид

$$C_{12}H_{25}-S-S-C=N-N=C(-S-S-C_{12}H_{25})-S$$

извлекают промывкой водой, содержащей $NaHCO_3$, и последующей выдержкой в вакууме для удаления CCl_4. Е. З.

См также: Теоретич. вопр. 57638, 57659, 57674. Защита от коррозии 59594, 59620, 59623, 59639, 59640, 59654, 59796, 59815—59817, 59820

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

60457. **Течение жидкостей. Уэйнтрауб** (Flow of fluids. Weintraub Murray), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, Part 2, 558—565 (англ.)

Обзор работ, опубликованных в 1953—1954 гг., по различным вопросам, связанным с течением однофазных и двухфазных систем, а также с проектированием оборудования для транспортирования жидкостей. Библ. 159 назв. Б. С.

60458. **О вытеснении вязкой жидкости другой в вертикальной круглой цилиндрической трубе при ламинарном режиме движения. Аббасов А. А., Касимов А. Ф., Мирзаджанзаде А. Х.**, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 3, 167—169

60459. **О турбулентном движении тяжелой жидкости в круглой гладкой трубе. Думитреску, Ионеску** (Asupra mişcării turbulente a unui lichid greu într-o conductş circulară netedă. Dumitrescu D., Ionescu Dan Gh.), Studii şi cercetări mec. apl., 1955, **6**, № 3—4, 323—331 (рум.; рез. русс., франц.)

Из ур-ния Рейнольдса, пользуясь понятием «путь смешения», авторами получено точное выражение распределения скорости турбулентного потока в трубе при линейной зависимости пути смешения от расстояния рассматриваемой точки до стенки. Приведено также приближенное определение для случая линейной и параболич. зависимости пути смешения от расстояния до стенки трубы. В. Г.

60460. **Исправление к статье «Определение величины шероховатости и коэффициентов сопротивления технических труб.» Тонн** (Ermittlung der Rauhigkeiten und Widerstandszahlen technischer Rohre. Tonn H.), Gesundh.-Ingr., 1955, **76**, № 9—10, 160 (нем.)

К РЖХим, 1956, 2810.

60461. Течение жидкостей. Мак-Кеннелл (Liquid flow problems and their solution. McKennell R.), Chem. Prod., 1955, 18, № 7, 267—271 (англ.)

Приведены типичные кривые, характеризующие реологич. свойства неньютоновских жидкостей (эмульсий, суспензий, вязких в-в и пр.) и описана методика измерения вязкости этих жидкостей посредством вискозиметра ротационного типа с соосными цилиндрами. Рассмотрены отличительные особенности псевдопластич. в-в и измерение их реологич. свойств. Е. Р.

60462. Неустановившиеся течения вязкопластической дисперсной системы в слое между двумя соосными цилиндрами и в цилиндрической трубе. Тябин Н. В., Тр. Казанск. с.-х. ин-та, 1956, № 35, 213—225

60463. Два измерительных прибора для определения влияния ультразвука на вязкость (тиксотропию) жидкостей и суспензий. Даллендёрфер (Zwei Meßgeräte zur Bestimmung des Einflusses von Ultraschall auf die Viskosität bzw. Thixotropie von Flüssigkeiten und Suspensionen. Dallendörfer Roland), Silikattechnik, 1955, 6, № 12, 515—524 (нем.)

Измерение тиксотропии сводится к определению вязкости. Вязкость определялась посредством двух вискозиметров (В): ротационного и В с падающим шариком, конструкции которых были несколько изменены. Жидкости обрабатываются звуком непосредственно в В, так как при переливании их тиксотропия менялась больше, чем от воздействия звука. Приводится схема электрич. колебательного контура для автоматич. регистрации положения падающего шарика. Недостатки шарикового В: неравномерность распределения звука по сечению трубки, адсорбция его и изменение вязкости от нагревания жидкости при прохождении через нее звука большой интенсивности. В пригоден для слаботиксотропных жидкостей с большим временем релаксации. Описаны также кинематич. схемы двух ротационных В. В. Т.

60464. Образование пузырьков у горизонтальных круглых отверстий при малой частоте. Бензинг, Майерс (Low frequency bubble formation at horizontal circular orifices. Benzing Robert J., Myers John E.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 10, 2087—2090 (англ.)

Изучалось образование пузырьков с помощью насадок с круглыми отверстиями. Было найдено ур-ние, связывающее частоту образования пузырьков с их диаметром, с диаметром отверстия и с физ. свойствами жидкости. Кроме того, было установлено, что свойства газа и вязкость жидкости не влияют, а частота образования пузырьков и диаметр отверстия насадки мало влияют на размер пузырьков. Влиянием длины насадки можно пренебречь, за исключением случая, когда она меньше диаметра отверстия. Влияние поверхностноактивных агентов может быть предсказано, если конц-ия агента достаточно велика, чтобы могла произойти быстрая ориентация молекул. Для низких конц-ий требуется более длительное время ориентации, вследствие чего динамич. поверхностное натяжение системы может быть определено только при низких частотах образования пузырьков, когда оно приближается к статич. поверхностному натяжению. В. Р.

60465. Течение жидкостей через неоднородные насадки при наличии поля центробежных сил и влияние ускорения на производительность дистилляционных колонн. Готтард (Curgerea fluidelor în umpluturi neuniforme supuse centrifugării şi influenţa acceleraţiei asupra eficacităţii coloanelor de distilare. Gotthard Francisc), Bul. Ştiinţ. Acad. R. P. Române. Sec. mat. şi fiz., 1955, 7, № 2, 477—485 (рум.)

Для выявления возможности использования мелкой насадки при абсорбции и перегонке были выведены ур-ния, позволяющие рассчитывать условия захлебывания и падения давления в газообразной фазе для случая, когда жидкость движется противотоком к газам под действием центробежной силы. Показано изменение производительности насадки с ускорением. Применение центробежного ускорения позволяет работать при более высоких скоростях пара без уменьшения эффективности насадок. Я. М.

60466. Некоторые вопросы гидродинамики взвешенного слоя. Левш И. П.,Ниязов М. И., Ерофеева О. Б., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 298—305

Исследовано влияние типа опорной решетки на гидродинамику псевдоожиженного слоя (ПС). Опыты проводились в стеклянной трубке диам. 31,4 *мм*, заполненной кварцевым песком с размером частиц 0,78—1 *мм*. Получение ПС и изменение его высоты производилось водой, подаваемой под решетку. Установлено, что гидравлич. сопротивление ПС зависит от типа решетки, т. е. от формы струи воды, выходящей из отверстий решетки. Указывается, что местное сопротивление решетки не определяет ее влияния на гидродинамику ПС. Отмечается, что расход воды для получения ПС зависит от типа решетки, причем он тем меньше, чем больше гидравлич. сопротивление ПС. С. К.

60467. Процесс псевдоожижения и его промышленное применение. Кунце (Das Wirbelschichtverfahren dun seine technische Anwendung. Kunze Horst.), Umschau, 1956, 56, № 5, 147—149 (нем.)

Краткое описание явления псевдоожижения и его применения в различных отраслях пром-сти. С. З.

60468. Расчет падения давления при протекании масел с высокой вязкостью в трубопроводах большой длины. Гуман (Nagy viszkozitású olajok nyomásesésének számitása távvezetékekben. Guman Jeno), Bányászati lapok, 1955, 10, № 12, 652—656 (венг.)

Приводится номограмма, с помощью которой при известных величинах расхода, вязкости, уд. веса жидкости и диаметра трубопровода определяется падение давления на каждый километр трубопровода. С помощью номограммы возможно определение диаметра трубопровода при заданных значениях величин расхода, вязкости, уд. веса жидкости и падения давления на каждый километр трубопровода. Приводится вторая диаграмма, с помощью которой при известном абс. значении шероховатости трубы находится критич. значение критерия Рейнольдса. Дана также таблица значений абс. шероховатостей для труб, изготовленных из различных материалов, и состояния внутренней поверхности труб. М. М.

60469. Потери напора в теплообменниках. Венкатесварлу, Кришна (Pressure drop in heat exchangers. Venkateswarlu D., S. Krishna P. M.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 2, 54—58 (англ.)

Приведены ур-ния для определения потерь напора в трубном и межтрубном пространствах кожухотрубчатых теплообменников различных конструкций (одно- и многоходовых, с перегородками различной формы в межтрубном пространстве, с различным размещением трубок в решетках). Ю. П.

60470. Факторы, влияющие на выбор запирающих устройств для сжимаемых потоков. Рот (Factors in selecting valves for compressible flow. Roth Gilbert, L.), Control. Engng, 1955, 2, № 12, 46—53, 124 (англ.)

60471. Определение количества и распределения воды в двухфазных паро-водяных системах. Белин, Нокс (The estimation of the distribution and quantity of water in two-phase steam-water systems. Belin R. E.,

K n o x F. B.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1955, **B37**, № 3, 385—395 (англ.)

Описан метод определения кол-ва и распределения воды в стальных трубах при протекании по ним пароводяных смесей посредством измерения излучения радиоактивных изотопов. Для ряда систем были использованы источники γ- и β-излучения. Приведены опытные данные по распределению воды в U-образных трубах и циклонных сепараторах, а также данные по эффективности перемешивания пароводяной смеси в горизонтальных трубах в зависимости от содержания воды. В. Р.

60472. **Исследование воздушного потока в аэродинамической трубе. В а л ь т е р** (Modell-Strömungsuntersuchungen im Windkanal. W a l t e r E.), Staub, 1955, № 41, 497—508 (нем.)

Описаны эксперименты по применению аэродинамич. трубы для исследования воздушного потока, содержащего твердые или жидкие частицы. Описаны конструкция аэродинамич. трубы, методы визуального наблюдения за движением воздушного потока и регистрации показаний; приведены эпюры распределения скоростей воздушного потока в различных участках трубопровода. Е. Р.

60473. **Очистка газов. Р а й н е р** (Prečišćavanje plinova. R a j n e r E r n e s t), Kemija u industriji, 1956, **5**, № 2, 28—31 (хорв.)

Дан краткий обзор методов очистки газов с применением силы тяжести и центробежной силы, путем промывки и фильтрации и др. Библ. 14 назв. В. Ж.

60474. **Конструкция и эффективность современного газоочистительного оборудования. С т э р м а н д** (The design and performance of modern gas-cleaning equipment. S t a i r m a n d C. J.), Engng and Boiler House Rev., 1956, **71**, № 1, 11—17 (англ.)

Дано сравнение эффективности и экономичности различных пылеулавливающих аппаратов: циклонов различных типов, электрофильтров, фильтров из тканей и волокнистых материалов, оросительных башен, тарелочных скрубберов, скрубберов с распылением воды под давлением, дезинтеграторов, скрубберов Вентури и звуковых агломераторов. Ю. С.

60475. **Распределение газового потока в горизонтальных электрофильтрах для улавливания цементной пыли. И д е л ь ч и к И. Е.**, Цемент, 1956, № 1, 7—12

Описываются опыты, проведенные на модели электрофильтра Гипрогазоочистки, выполненной в $^1/_{10}$ натуральной величины. Приведены рекомендации по конструированию промышленных электрофильтров. Г. К.

60476. **Классификация в гидроциклонах. Д а р б и** (Classification in hydrocyclones. D a r b y G e o r g e M.), Amer. Ceramic Soc. Bull, 1955, **34**, № 9, 287 (англ.)

Кратко рассмотрен вопрос о применении гидроциклонов в качестве классификаторов; описано их устройство и способы регулирования степени разделения. С. К.

60477. **Изучение мощности, потребляемой мешалками I. Движение жидкости и мощность, потребляемая лопастными мешалками, в цилиндрическом сосуде. Н а г а т а, Й о с и о к а, Й о к о я м а** (Studies on the power requirement of mixing impellers (I). Liquid flow and power requirement for paddle agitators in cylindrical vessels. N a g a t a S h i n j i, Y o s h i o k a N a o y a, Y o k o y a m a T o h e i), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1955, **7**, № 3, 175—185 (англ.)

Изучалось распределение угловых скоростей ω жидкости, находящейся в цилиндрич. сосуде (диаметр $D = 2r_2$) и перемешиваемой центрально расположенной лопастной мешалкой (ширина лопасти b; длина $d = 2r_1$). В результате теоретич. рассмотрения установлено, что в перемешиваемой жидкости следует различать: 1) внутреннюю центральную зону принудительного вихревого движения жидкости, в которой жидкость, расположенная вблизи оси сосуда, вращается с той же ω, что и лопастная мешалка. Эта зона имеет цилиндрич. форму (радиус r_c); 2) внешнюю зону свободного вращательного движения жидкости, в которой ω вращения частиц жидкости обратно пропорциональна их расстоянию от оси сосуда. Такое распределение ω подтверждается тем, что рассчитанный на основе этой теории профиль поверхности перемешиваемой жидкости близок к профилю, найденному опытным путем. Радиус цилиндрич. зоны (ЦЗ) может быть найден из ур-ния: $[(H - z_0) / r_2^2]\cdot(g / \omega^2) = y^2 - y^4 \{2{,}303 \lg (1 / y) + ^3/_4\}$, где H — статич. высота жидкости; z_0 — высота дна воронки, образованной в результате вращательного движения жидкости; $y = r_c / r_2$. Радиус ЦЗ может быть получен также сравнением мощности, потребляемой мешалкой с вертикальными лопастями, имеющей переменный внутренний диаметр, с мощностью, потребляемой обычной лопастной мешалкой, имеющей тот же наружный диаметр и ширину лопасти. Мощности становятся равными, когда внутренний диаметр мешалки с вертикальными лопастями станет равным диаметру ЦЗ жидкости. Радиус вращающейся ЦЗ уменьшается, а потребляемая лопастной мешалкой мощность N растет, когда увеличиваются вязкость жидкости, диаметр сосуда (при сохранении размеров лопасти), ширина лопасти b. Максим. значение N достигается при $b = 2\ (r_1 - r_c)$, и с дальнейшим увеличением b для не очень вязких жидкостей N почти не возрастает. В. Р.

60478. **Вихревой вакуум-насос. Д у б и н с к и й М. Г.**, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 3, 155—159

Описан принцип действия и результаты эксперим. исследования вихревого насоса, основанного на создании разряжения в середине цилиндрич. вихревой камеры, в которую в тангенциальном направлении подается сжатый газ, воздух или пар. Отмечено, что максим. адиабатич. к. п. д. насоса, подсчитанный теоретически, не превышает 8—10% и что этот насос в особенности пригоден при эпизодич. работе. В. Ж.

60479. **Исправление к статье «Теория пароструйного вакуумного насоса» С к о б е л к и н В. И., Ю щ е н к о в а Н. И.**, Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 2, 66

К РЖХим, 1955, 30788

60480. **Упрощенный способ быстрого определения коэффициента теплопроводности и теплоемкости твердых веществ. К р и ш е р, Э с д о р н** (Einfaches Kurzzeitverfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der Wärmeleitzahl, der Wärmekapazität und der Wärmeeindringzahl fester Stoffe. K r i s c h e r O t t o, E s d o r n H o r s t), VDI-Forschungsh., 1955, № 450, 28—39 (нем.)

Излагаются теоретич. положения метода определения основных теплотехнич. свойств твердых в-в при нестационарном тепловом состоянии тел. Приводится подробное описание методики проведения опытов и эксперим. установки, состоящей из ряда плоских пластин из исследуемого материала и расположенных между ними тонких листовых электронагревателей и измерительных пластин. Погрешность вследствие теплоемкости измерительных пластин составляет 1—2% и учитывается введением поправок, вычисленных по приводимой методике. Общая продолжительность опыта колеблется от 3 до 30 мин. в зависимости от свойств исследуемого материала. Полученные по предложенно-

му методу значения коэфф. теплопроводности и теплоемкости хорошо совпадают с данными других более сложных методов. Опыты могут быть поставлены при любой т-ре и давлении, поддерживаемых в термостате, где находится установка. Эксперименты дают истинные значения коэфф. теплопроводности и теплоемкости, так как разности т-р малы (2—4°). Э. Н.

60481. К теории теплопередачи при ламинарном течении. Боднареску (Beitrag zur Theorie des Wärmeübergangs in laminarer Strömung. Bodnarescu Musat Vasile), VDI-Forschungsh., 1955, № 450, 19—27 (нем.)

Рассматривается процесс теплопередачи при ламинарном течении жидкости в плоской щели и прямой трубе круглого сечения. Предполагается, что изменение т-ры жидкости не влияет на поле скоростей и отсутствует теплопередача в направлении движения жидкости. Решения ур-ний температурного поля потока даны в форме функций Уиттекера. Получены ф-лы для определения местных значений критерия Нуссельта в зоне теплопередачи, обусловленной скачкообразным изменением т-ры стенки. Приведены решения при течении жидкости через щель с одной подогреваемой и другой теплонепроницаемой стенкой или при поддержании т-ры другой стенки, равной т-ре входящей жидкости. Примененный метод расчета позволяет также определить теплопередачу при переменной т-ре стенки щели или трубы. Э. Н.

60482. Принцип индукционного нагревания током промышленной частоты. Лортон (The principle of mains frequency induction heating. Lorton W. E.), Fuel Econ Rev., 1956, **34**, 93—97, 99 (англ.)

Описаны принципы и техника индукционного нагревания пластич. материалов с применением электрич. тока промышленной частоты (40—60 *гц*). Отмечено, что этот способ нагревания превосходит конвективное нагревание паром, газами или горячей водой и приводит к получению однородной продукции и уменьшению брака. Кратко описаны области применения индукционного нагревания и конструктивные детали. А. Р.

60483. Современный высокотемпературный нагрев в химической технике. Шпер (Moderne Hochtemperaturheizungen für die chemische Technik. Speer Horst), Chem. Technik, 1955, **7**, № 12, 719—725 (нем.)

Обзор. Библ. 13 назв. В. Ш.

60484. Теплопередача при движении испаряющихся жидкостей в пористой среде. Миллер, Сибан (The conduction of heat incident to the flow of vaporizing fluids in porous media. Miller Frank G., Seban Ralph A.), J. Petrol. Technol., 1955, **7**, № 12, 45—47 (англ.)

60485. Теоретические основы рекуперации тепла. Шак (Les bases théoriques de la récupération de chaleur. Schack A.), Chaleur et ind., 1956, **37**, № 366, 11—15 (франц.)

Рекуперируемое тепло дымовых газов обычно используется для нагревания воздуха или топливного газа, поступающего в топочное пространство. На основании ур-ний теплового баланса получено следующее соотношение: $Q_0 - Q = Q_0\{1 - [(H_u - A \cdot c_p \cdot t_2)/(H_u + q_r - A \cdot c_p \cdot t_2)]\}$ *кал/час*, где Q_0 *ккал/час*—кол-во тепла, требующееся при подаче холодного воздуха; Q *ккал/час* — кол-во тепла, требующееся при подаче подогретого воздуха; H_u *ккал/нм³* — теплосодержание газа; A *нм³/нм³* — кол-во дымовых газов, приходящееся на 1 *нм³* свежего газа; c_p *ккал/нм³ град* — уд. теплоемкость дымовых газов при т-ре t_2 (t_2 — т-ра отходящих газов); q_r *ккал/нм³* — физ. теплота воздуха и газа, отнесенная к 1 *нм³* свежего газа. Из приведенного ур-ния следует, что выражение $[1 - (Q/Q_0)] \times 100 = \{1 - [(H_u - A \cdot c_p \cdot t_2)/(H_u + q_r - A \cdot c_p \cdot t_2)]\} \times 100$ соответствует достигаемой экономии топлива (в %). Применение выведенных соотношений показано на примерах сушилки и металлургич. печи; в первом случае экономия топлива составляет 12,9% ($t_2 = 400°$), во втором случае — 35,5% ($t_2 = 1400°$). Ю. П.

60486. Коэффициент теплопередачи в эмалированных теплообменниках. Терамото (グラスライニング装置の熱傳導. 寺本一男,) 化學工學, Karaky karaku, Chem. Engng (Tokyo), 1953, **17**, № 3, 123 (япон.)

Даны значения коэфф. теплоотдачи и теплопередачи в теплообменниках, изготовленных из эмалированной стали, нержавеющей стали, стекла пирекс и карбата и предназначенных для проведения процессов, в которых агрегатное состояние теплоносителей не изменяется, а также для процессов, сопровождающихся кипением и конденсацией. М. Г.

60487. Охлаждаемые воздухом теплообменники, применяемые в современной технике.— (Luftgekühlte Wärmeaustauscher in der Verfahrenstechnik.—), Technika (Suisse), 1956, **5**, № 3, 138—140 (нем.)

Описаны теплообменники с использованием в качестве теплоносителя воздуха вместо воды. Указаны их преимущества и области применения в хим. пром-сти. М. Ф.

60488. Холодильные установки в химической промышленности. Жизен (Installation frigorifiques dans l'industrie chimique. Gysin W.), Rev. techn. Sulzer, 1953, № 3, 12—16 (франц.)

60489. Достижения в области регулирования работы холодильных установок. Клиббон (Some recent developments in refrigeration controls. Clibbon T. A.), World Refrig., 1956, **7**, № 1, 39—43 (англ.)

Описаны новые конструкции расширительного вентиля с термостатич. регулированием, ограничителя давления на стороне всасывания холодильного компрессора (предупреждающего перегрузку мотора), уравнителя давления на стороне всасывания и на нетания при пуске (также для избежания перегрузки мотора), соленоидного вентиля, индикатора т-ры с сигнальным устройством, автоматич. регулирующего вентиля для охлаждающей воды. Ю. П.

60490. Регулирование производительности холодильных машин. Рейхард (Hüt gépek, adagolasi rendszere es teljasítménye. Reichard László), Magyar energiagard, 1954, **7**, № 10, 452—459 (венг.)

60491. Эжекторные холодильные машины. Планк (Strahlkältemaschinen. Plank R.), Kältetechnik, 1953, **5**, № 12, 342—345; Ingenieur (Utrecht), 1953, **65**, № 51, Ch 113—Ch 117; Meded. Nederl. ver. koeltechn., 1954, № 108, 9—17 (нем.)

Кратко излагается история развития эжекторных холодильных машин и указываются области их применения. Описываются рабочий процесс и потери в эжекторе, зависимость к. п. д. смешения от соотношения кол-в рабочего и отсасываемого пара. Отмечается применение в эжекторах неводяных паров. В. Р.

60492. Переохлаждение жидкого хладоагента его парами. Планк (Die Unterkühlung von verflüssigtem Kältemittel durch angesaugte Kältemitteldämpfe. Plank R.), Kältetechnik, 1955, **7**, № 10, 282—283 (нем.)

Приведен термодинамич. анализ влияния переохлаждения жидкого хладоагента, осуществляемого его парами, в дополнительном переохладителе, что позволяет увеличить холодопроизводительность на наиболее низком тепературном уровне.

Выведены ур-ния, характеризующие изменения энтропии в цикле с переохлаждением и без него, из которых

следует, что в первом случае возрастание энтропии меньше, чем во втором. Э. Н.

60493. Непрерывная схема первой стадии выпарки электролитических щелоков. Круглый С. М., Симон А. Г., Ханн П. Г., Файнштейн С. Я., Лурда А. К., Гантман Л. В., Алиев Ф. А., Сб., предложений по экономии электр. и тепл. энергии, премир. на 8-м Всесоюзн. конкурсе, М.—Л., 1955, 255—259

Перевод 1-й стадии выпарки электролитич. щелоков (Щ) на непрерывную работу осуществляется путем исключения фильтрации Щ из каждого корпуса, передачи Щ вместе с выпадающей при выпарке солью из корпуса в корпус и удаления соли вместе со средними Щ только из 3-го корпуса в один из двух попеременно работающих фильтров, где соли отфильтровываются, промываются и растворяются, как обычно. Содержание поваренной соли в пульпе составляет: после 1-го корпуса ~7%, после второго ~20% и после третьего ~30%, т. е. во всех случаях получается вполне подвижная пульпа, пригодная для транспортировки по трубопроводам. Во вновь проектируемых выпарных установках предлагается после 3-го корпуса фильтры заменить отстойником с выгрузкой соли из корпуса отстойника при помощи шнека. Предлагаемая схема увеличивает производительность выпарной установки на 15%, снижает расход пара на 0,2 *Мкал/т* продукта, а также упрощает контроль процесса и создает возможность его автоматизации. А. Р.

60494. Способ солеудаления при упарке электролитических щелоков. Шамахтинский В. П., Файнштейн М. И., Гольденберг А. И., Сб. предложений по экономии электр. и тепл. энергии, премир. на 8-м Всесоюзн. конкурсе, М.-Л., 1955, 259—260

В трехкорпусной установке для упаривания щелоков устранена фильтрация р-ров после 1-го и 2-го выпарных аппаратов. Удаление выпадающей в осадок соли производится на фильтрах только после 3-го выпарного аппарата. А. Р.

60495. Вязкость и коэффициент теплоотдачи рассола, необработанного и очищенного от кальция и магния. Харада, Ямасита (かん水及びカルシウムとマグネシウムとを除去したかん水の 粘性 係數と傳熱係數. 原田武夫，山下靜）雄，日本鹽學會誌，Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt.Sci. Japan, 1955, **9**, № 2, 42—50 (япон.)

Были приготовлены образцы рассолов концентрированием необработанной и освобожденной от Ca и Mg морской воды. Их вязкость определялась на вискозиметре Оствальда. При одной и той же плотности вязкость очищ. рассола была на 20—30% меньше, чем у необработанного. Полученные значения вязкости позволили вычислить коэфф. теплоотдачи ($\alpha_{\text{выч}}$), которые (в предположении, что кипение и пленочная конденсация отсутствуют) составили лишь половину опытных значений ($\alpha_{\text{оп}}$); при наличии упомянутых процессов $\alpha_{\text{выч}}$ на 5—20% выше $\alpha_{\text{оп}}$. В. Я.

60496. Тепло- и массообмен при испарении жидкости со свободной поверхности. Нестеренко А. В., Ж. техн. физики, 1955, **24**, № 4, 729—741

Проведено исследование физ. сущности процесса тепло- и массообмена при испарении жидкости со свободной поверхности для случаев свободного и вынужденного движения воздуха. Приводится краткое описание эксперим установки. Анализ опытов, проведенных при свободном движении воздуха и направлении потока тепла от воды к воздуху, показал, что в этом случае наибольшей составляющей потока массы является доля потока, вызванная концентрационной диффузией. Доля молярного и термодиффузионного потоков незначительна. При вынужденном движении воздуха и при потоке тепла от воздуха к воде, что соответствует адиабатич. испарению, наибольшей составляющей потока массы также является поток, вызываемый концентрационной диффузией. Отмечается, что полученные результаты подтвердили гипотезу Стефана о существовании молярного потока массы. Исследование процесса при свободном движении воздуха показало, что в пределах разности т-р воздуха и поверхности 2—50° доля тепла, идущего на испарение, составляет 80—90% от общего кол-ва тепла, подведенного к поверхности воды, доля лучистого тепла изменяется при этом от 12 до 7%, а доля конвективного от 8 до 3%. Отмечается, что при увеличении скорости воздуха доля лучистого потока падает, а доля конвективного потока соответственно возрастает. На основании сравнения полей относительных т-р с полями относительных конц-ий сделано заключение об отсутствии подобия этих полей над поверхностью испарения. Выведены критериальные ур-ния тепло- и массообмена, включающие критерий Гухмана, учитывающий взаимное влияние обоих процессов. С. К.

60497. Изучение процессов тепло- и массопередачи при протекании жидкости (газа) через зернистые материалы. Брёц (Untersuchungen über Transportvorgänge in durchströmtem, gekörntem Gut. Brötz Walter), Chem.-Ingr.-Techn , 1956, **28**, № 3, 165—174 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено эксперим. изучение процессов теплопередачи между слоем зернистого материала и стенкой, а также процессов тепло- и массопередачи между зернами материала и жидкостью или газом при протекании последних через компактный или псевдоожиженный слой зернистого материала. Кроме того, было исследовано перемешивание среды в направлении движения при протекании ее сквозь слой зернистого материала, а также перемешивание зернистого материала в псевдоожиженном слое. Приведены схемы установок для опытного определения коэфф. тепло- и массопередачи. В. Р.

60498. Аналитический метод определения числа теоретических тарелок ректификационных колонн при небольшом содержании одного из компонентов. Шапиро (Analityczna metoda wyznaczania liczby połek teoretycznych kolumny rektyfikacyjnej przy małej zawartości jednego ze składników. Szapiro S.), Przem .Chem., 1956, **12**, № 2, 106—110 (польск.; рез. русс., англ.)

Выведены ур-ния для аналитич. расчета числа теоретич. тарелок ректификационных колонн для разделения бинарной смеси при небольшом содержании одного из компонентов и составе смеси, близком к азеотропному составу. С. К.

60499. Одновременный перенос тепла и вещества между водой и влажным светильным газом. Крибб, Нелсон (The simultaneous transfer of heat and mass between water and moist coal gas. Cribb G. S., Nelson E. T.), Chem. Engng Sci., 1956, **5**, № 1, 20—33 (англ.; рез. франц.)

Изложен графич. метод расчета тепло- и массообмена при непосредственном контактировании влажного газа и воды в противоточном аппарате, разработанном Микли (Mickley H. S., Chem. Engng Progr., 1949, 45, № 12, 739), применительно к системе вода — светильный газ в области т-р насыщения 0—82°. Для этой системы отношение $[h_G/(k_G\ S)]$ не может считаться постоянным (h_G — коэфф. теплоотдачи со стороны газа; k_G — коэфф. массоотдачи со стороны газа; S — теплоемкость влажного газа), а логарифмич. средняя парц. давлений инертного газа значительно отличается от 1. Построена психрометрич. диаграмма для влажного све-

тильного газа при давл. 760 *мм* рт. ст. Предложенный метод расчета использован для обработки опытных данных, которые затем были также обработаны наиболее точным, но трудоемким методом Колберна и Хоугена (Colburn A. P., Hougen O. A., Industr. Engng Chem., 1934, 26, № 11, 1178). Совпадение результатов оказалось вполне удовлетворительным. Ю. П.

60500. Перенос вещества в капли и из капель жидкости. Гарнер, Хейл (Solute transfer to and from liquid drops. Garner F. H., Hale A. R.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 12, 653—663 (англ.)

Исследован процесс массопередачи в системах вода — диэтиламин—толуол, в которых происходил перенос диэтиламина при различных условиях, указанных ниже. Система A: дисперсная фаза (ДФ) — толуол+ + диэтиламин; сплошная фаза (СФ)—вода; направление переноса диэтиламина (НПДЭА)— из толуола в воду; система B: ДФ — толуол; СФ — вода + диэтиламин; НПДЭА — из воды в толуол; система C: ДФ — вода + + диэтиламин; СФ — толуол; НПДЭА — из воды в толуол; система D: ДФ — вода; СФ — толуол + + диэтиламин; НПДЭА — из толуола в воду. Опыты проводились при падении и подъеме капель дисперсной фазы в стеклянной колонке диам. 50 *мм*; число капель регистрировалось фотоэлектрич. устройством, что позволяло определять средний объем капель. Колонка изолировалась; т-ра в большинстве опытов составляла 20°. Во время каждого опыта через колонку пропускалось ~10 *см*³ дисперсной фазы. Установлено: 1) Скорость переноса заметно увеличивается с возрастанием т-ры, так при 20° экстрагировалось 43,5% диэтиламина, а при 30° — 56,5%. 2) Скорость переноса из толуола в воду мало зависит от качества воды (примесей NaCl, Na_2CO_4, $Ca(HCO_3)_2$); при переносе в противоположном направлении примеси солей резко снижают скорость переноса. 3) Для систем A и B скорость переноса возрастает с увеличением размера капель, для систем C и D она не зависит от их размера. Фактич. значения коэфф. переноса лежат между предельными теоретич. значениями, соответствующими массообмену в неподвижном слое и при совершенной циркуляции. 4) При переносе диэтиламина между каплями толуола и водой (сплошная фаза) скорость переноса практически не зависит от направления обмена. Для систем C и D, где дисперсной фазой является вода, перенос из воды в толуол происходит вчетверо скорее, чем в противоположном направлении. 5) Взаимное обращение сплошной и дисперсной фаз имеет место в системах A — D и B — C; в обоих случаях бо́льшие коэфф. переноса наблюдаются при переносе из дисперсной фазы в сплошную. 6) При конц-ии диэтиламина 25% отмечена интенсивная циркуляция внутри поднимающихся капель (сплошная фаза — вода), что приводит к повышению коэфф. переноса на 60% по сравнению с опытами при 5%-ном содержании диэтиламина. При той же конц-ии (25%) в воде (сплошная фаза — толуол) указанное явление отсутствует. Отчасти это объясняется большой относительной вязкостью воды. Ю. П.

60501. Параметры процессов экстракции из растворов в распылительных колоннах. Вогт, Джинкоплис (Processing variables in solvent extraction towers. Vogt Harvey J., Geankoplis Christie J.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 9, 1763—1768 (англ.)

Изучалось влияние высоты колонны, скоростей потоков и конц-ии на экстракцию (Э) в распылительных колоннах. Опыты проводились на системах метилизобутилкетон — пропионовая к-та — вода и метилизобутилкетон — муравьиная к-та — вода для изучения влияния растворенного в-ва. Были исследованы обычная цилиндрич. колонна (А) диам. 36 *мм* и усовершенствованная колонна (Б) Элгина диам. 38 *мм* со спец. расширением вверху для подачи сплошной фазы через водослив, образуемый стенками цилиндрич. колонны (Blanding F. H. and Elgin J. C., Trans Am. Inst. Chem. Engrs, 1942, 38, 305). Установлено, что Б более эффективна и общая высота единицы переноса $(H. T. U.)_{ow}$ в А больше в среднем на 20%, чем в Б, кроме того в А наблюдается больший концевой эффект. Это объясняется преобладанием противотока фаз в Б. Для определения $(H. T. U.)_{ow}$ предложено ур-ние: $(H. T. U.)_{ow} = в\cdot(L_k/L_w)^{-0,87}(1,50)^{-1/z}$, где L_k и L_w — объемные скорости потока кетона и воды, z — эффективная высота экстракционной секции колонны, $в$ — постоянная, зависящая от направления Э, равная 3,24 для Э от кетона к воде и 2,13 — для Э в обратном направлении. Опыты с муравьиной к-той дали значения $(H. T. U.)_{ow}$ на 40% выше, чем для пропионовой к-ты в колонне высотой 91,5 *см* и на 110% — в колонне высотой 30,5 *см*. Предложен метод расчета $(H. T. U.)_{ow}$ для любой колонны, имеющей меньшую высоту, чем колонна, для которой имеются эксперим. кривые градиентов конц-ии. Л. Ю.

60502. Система нитрат уранила — диэтиловый эфир— вода. Экстракция нитрата уранила водой в присутствии диэтилового эфира в колоннах с распылением жидкости и с насадкой. Перес-Луинья, Гутьеррес-Ходра (El sistema nitrato de uranilo-eter dietilico-agua. Extraccion de nitrato de uranilo con agua a partir de disoluciones etereas en columnas de pulverizacion y de relleno. Pérez Luiña A., Gutiérrez Jodra L.), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 2, 143—164 (исп.; рез. англ.)

Исследовалась экстракция нитрата уранила водой из р-ра в диэтиловом эфире; опыты проводились в колонне с диспергированием жидкости насадочной колонне при различных скоростях каждой из фаз и конц-иях; осуществлялось также обращение фаз, т. е. каждая из фаз в различных опытах была сплошной или дисперсной. Установлено, что сопротивление переносу не зависит от конц-ии эфира. Во всех опытах перенос в-ва происходил из фазы, содержавшей эфир, в водн. фазу. Ю. П.

60503. Термодинамические свойства воздуха при высоких давлениях. Вильсон, Людвиг (Engineering with high-pressure air. Wilson J. E., Ludwig E. E.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 4, 168—170 (англ.)

На основании имеющихся в литературе данных составлена диаграмма давление — теплосодержание для воздуха; диаграмма построена для давлений до 245 *ата*. На ней нанесены изотермы (0 — 290°), изохоры и изоэнтропы. Построена также диаграмма Т-Р в тех же пределах давлений и т-р. Ю. П.

60504. Зависимость формы реактора с псевдоожиженным слоем от гранулометрического состава твердых частиц. Йиру (Závislost tvaru fluidaního reaktoru na sítovém spektru náplně reaktoru. Jíru Pavel), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 4, 174—175 (чеш.)

Приведен метод расчета реактора на основе фракционного состава загружаемого материала, его веса и уд. веса (в условиях псевдоожижения), а также объемной скорости газа. Расчет основан на графич. определении зависимости высоты реактора L от его радиуса r и определении на основе указанной зависимости формы реактора. Расчет применим также для реакторов непрерывного действия при условии, что скорость расслоения продуктов превышает скорость прохождения материала через реактор. Л. О.

60505. Прекращение быстропротекающих реакций при соприкосновении с псевдоожиженным слоем. Феттинг, Викке (Abbruch schnell verlaufender Reaktionen in Gaswirbelschichten. Fetting F.,

W i c k e E.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 2, 88—93 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается способ выделения промежуточных продуктов при быстропротекающих многоступенчатых экзотермич. р-циях. Способ состоит в том, что реагирующую смесь приводят в соприкосновение с псевдоожиженным слоем, в котором благодаря интенсивному теплообмену мгновенно понижается т-ра реагирующей смеси и прекращается р-ция на одной из промежуточных ступеней. В качестве примера описывается получение ацетилена при горении метана в кислороде. Процесс протекает в газовой горелке, помещаемой в псевдоожиженный слой. Приведена схема и дано описание лабор. установки. Рассмотрено влияние различных факторов на выход ацетилена: тип горелки, конц-ия метана в исходной смеси и ее т-ра, интенсивность движения и т-ра псевдоожиженного слоя. Н. Б.

60506. Ламповое оборудование для фотохимических процессов. Применение дуговых ламп высокой интенсивности, наполненных ртутными парами. А н д е р с о н (Lamp equipment for photochemical processes. Employs high intensity mercury vapor arc. A n d e r s o n W i l l i a m T., Jr), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 12, 571—572 (англ.)

Описана конструкция дуговой лампы мощностью 4250 *вт*, наполненной ртутными парами. Лампа размещена во внутренней части стеклянного резервуара с двойными стенками, между которыми под давл. 2,5 *ат*. циркулирует охлаждающая вода. Внутренняя часть резервуара герметична и заполнена азотом под давл. 1,5 *ат*., что предупреждает проникновение взрывоопасных газов к раскаленным частям лампы. Резервуар изготовлен из стекла сорта Corex (D), хорошо пропускающего УФ-лучи. Предусмотрена стабилизация напряжения и система блокировки, отключающая лампу от сети при понижении давления охлаждающей воды, а также при повреждении лампы. Приведена схема электропитания и водоснабжения для четырехлампового агрегата. Б. С.

60507. Основной механизм дробления, установленный при испытаниях типовой шаровой дробилки и дробилки «радиального типа». Т а н а к а (水平回轉型ミルの粉碎機構に關する研究. とくに"ラジアル型"の性能およびその工業的効用に 對する 検討. 田中達夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 11, 587—594 (япон.; рез. англ.)

Сообщается о промышленных испытаниях, проведенных для выяснения причин плохого измельчения в радиальных дробилках и для изучения связи между к. п. д. и механизмом измельчения в шаровых дробилках. Опыты показали, что с достаточной точностью справедливо ур-ние: $Md s/dE = K(S_\infty - S)$, где M — кол-во измельчаемого материала, *кг*; *S* — уд. поверхность, *см²/г*; *E* — работа измельчения, *квт-ч*; *K* — коэфф. измельчения, *г/квт-ч*, независимый от скорости и диаметра; S_∞ — теоретич. уд. поверхность, *см²/г* Приведены ф-лы для определения S_∞ для шаровой и радиальной дробилок Результаты испытаний показали, что радиальные дробилки требуют вдвое меньшего расхода энергии, чем цилиндрич. того же размера, но вследствие чрезвычайно низкой производительности не могут быть рекомендованы. Б. С.

60508. Возможные ошибки при определении размера твердых частиц. Б а т е л ь (Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung von Korngrößenverteilungen. B a t e l W.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 2, 81—87 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны отбор проб, деление проб, анализ (различные методики в зависимости от размера частиц), графич. изображение и оценка полученных результатов. Указываются факторы, влияющие на результаты определения размера частиц: расслоение материала, агломерация частиц, размер ячеек сита, длительность просеивания и др. Рассматриваются возможные причины ошибок и рекомендуются меры для устранения этих ошибок. Н. Б.

60509 К. Обслуживание фильтров в химической промышленности. А л е к с а н д р о в и ч (Obsługa filtrów w przemyśle chemicznym. A l e k s a n d r o w i c z A l e k s a n d r a. Warszawa, PWT, 1955, 55 s., il., 2 zł.) (польск.)

60510 К. Насосы. Принцип действия, расчет, конструкция. (Пособие для изучающих машиностроение). Ф у к с л о х е р. Изд. 9-ое перер. и доп. Ред. Ш у л ь ц (Die Pumpen. Arbeitsweise, Berechnung, Konstruktion. Für Studierende d. Maschinenbaus u. zum Selbststudium. F u c h s l o c h e r E u g e n A. 9. Aufl. vollst. neu bearb. und erw. S c h u l z H e l l m u t h. Berlin-Göttingen- Heidelberg, Springer, 1955, VII, 188 S., ill., 16.50 DM) (нем.)

60511 К. Диаграммы *i—s* и таблицы для водяного пара. К в а к (*i*, *s*-Diagramm und Wasserdampftafeln. Q u a k K a r l B a u r. Leipzig, Fachbuchverl., 1955, 29 S., 12 DM) (нем.)

60512 П. Методы и аппаратура для разделения материалов. Л о р е н с (Methods of and apparatus for separating materials. L a w r e n c e E r n s t O.) [United States Atomic Energy Commission.]. Пат. США 2709222, 24.05.55

Описан ряд приспособлений и приемов для использования в промышленном масштабе электромагнитного метода разделения с целью получения изотопов некоторых элементов, в частности U^{235}. К. С.

60513 П. Устройство для распределения жидкости. У э т е р б и (Liquid dispensing device. W e a t h e r b i e E v e r e t t J.). Пат. США 2719654, 4.10.55

Патентуется устройство для распределения жидкости, подаваемой из питательного бака большого размера через верхнее отверстие. Устройство состоит из резервуара, рассчитанного на повышенное давление, который устанавливается в отверстии бака на опоре таким образом, чтобы верхняя более широкая часть резервуара, находилась над баком. В нижней части резервуара которая находится у дна бака, помещается шестеренчатый насос с вертикальным приводным валом, верхний конец которого выводится наружу через широкую часть резервуара. К нагнетательной камере насоса подведена труба, по которой происходит распределение транспортируемой жидкости. В. Р.

60514 П. Усовершенствование пылеуловителей. М у н ь е (Perfectionnement apporté aux séparateurs de poussières. M o u n i e r H.). Франц. пат. 1068175, 23.06.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 21 (франц.)]

Пылеуловитель состоит из нескольких параллельных центробежных элементов, смонтированных так, что они образуют плоский короб. Каждый элемент включает в себя завихряющее устройство для газа и концентрич. трубы для загрязненного и чистого газа; последние установлены так, что вращающаяся с газом пыль отбрасывается центробежной силой к периферии кольцевого пространства, окружающего трубу для чистого газа, и затем попадает в бункер для пыли, частью прямо, а частью через предусмотренные в разделяющей стенке отверстия. Пылевой бункер разделен на отделения, каждое из которых соответствует определенному пылеулавливающему элементу. Ю. С.

60515 П. Очистка инертных газов (Purifying inert gases) [The Commonwealth Industrial Gases Ltd]. Австрал. пат. 164591, 1.09.55

Азот, гелий, аргон, криптон, ксенон или их смеси, содержащие кислород, смешиваются с эквивалентным

кол-вом водорода и пропускаются над катализатором, обеспечивающим эффективное связывание кислорода с водородом при умеренных т-рах. А. Р.

60516 П. Разделение смесей твердых веществ в жидких средах (Separating Mixtures of solids in liquid medium) [Stamicarbon N. V.]. **Австрал.** пат. 164669, 1.09.55

Запатентован аппарат для разделения в жидких средах смесей твердых в-в, имеющих различную скорость осаждения. Поверхностный слой жидкости, содержащий твердые частицы с низкими скоростями осаждения, отводится через центральнорасположенную переливную трубку, а нижний слой жидкости, в котором находятся твердые частицы с высокой скоростью осаждения, удаляется через штуцер в дне сосуда. Подача суспензии в сепаратор производится тангенциально, причем питательный штуцер и верхний обрез центральной переливной трубы находятся на одной высоте и расположены ниже верхнего края сосуда. С. К.

60517 П. Отстойник. Гольц, Нёйман (Sinkscheider. Goltz Arnold, Neumann Kurt) [Erzbergbau Salzgitter A.-G.]. Пат. ФРГ 931701, 16.08.55

Предложена новая конструкция отстойника, применяемого при флотационном и осадительном методах обогащения. Аппарат состоит из конич. корпуса или центральной трубы для ввода суспензии, нижний конец трубы расположен на половине высоты сосуда. Труба по всей длине снабжена щелями для выхода суспензии и окружена сетчатым барабаном или передвижными жалюзями. Наличие щелей барабана или жалюзей позволяет почти полностью избежать вертикальных потоков суспензии при выходе ее из трубы, отрицательно влияющих на процесс разделения в отстойнике. В. Г.

60518 П. Аппарат для отделения угля от породы. Иба (水洗機.伊庭勝義), Япон. пат. 1351, 28.02.55

Частицы угля и породы перемешаются в потоке воды вдоль горизонтального прямоугольного канала; при этом образуются два слоя: верхний, содержащий частицы угля, и нижний, содержащий частицы породы. Внутри канала на пути потока установлена горизонтальная перегородка (П) на уровне, соответствующем границе обоих слоев. Нижний слой поступает под П и удаляется из канала через находящееся под ней отверстие. Верхний слой проходит над П и перемещается дальше по каналу. Положение П при перемещении границы слоев автоматически регулируется при помощи поплавка, находящегося также на границе слоев и передающего при изменении своего положения импульс к исполнительному механизму. М. Г.

60519 П. Фильтр и метод его использования. Питерсон (Filter and method for using same. Peterson C. Lynn) [Peterson Filters and Engineering Co.]. Пат. США 2720315, 11.10.55

Сдвоенный барабанный вакуум-фильтр, на который суспензия подается сверху, состоит из двух вращающихся навстречу один другому барабанов, разделенных на большое число ячеек, соединенных с распределительным устройством. Щель между обоими барабанами герметизируется осевшими твердыми частицами, что обусловливается присоединением каждой ячейки к источнику вакуума только после того, когда эта ячейка поднимется на некоторое расстояние от щели. В. Р.

60520 П. Размешивающее и диспергирующее устройство для переработки веществ, содержащихся в жидкости. Дельмартино (Misch- und Verfeinerungseinrichtung zum Verarbeiten von in einer Flüssigkeit enthaltenenStoffen. Delmartino Maurice) Пат. ФРГ 933025, 15.09.55

Предлагается приспособление для получения паст и эмульсий, представляющее собой мешалку особой конструкции с электромотором, погружаемую в сосуд с обрабатываемой жидкостью. На полой закрытой станине, выполненной в виде конусообразного сосуда с фланцем, сверху установлен электромотор, а снизу с наружной стороны днища прикреплен цилиндр с прорезями и отражательный зонт. Внутри цилиндра на конце вала насажено колесо, имеющее два ряда винтообразных лопастей. Лопасти одного ряда смещены по отношению к лопастям другого ряда для того, чтобы усилить гомогенизирующий эффект. С помощью штанг все устройство подвешивается в резервуаре со смесью. При вращении вала (3000 об/мин) смесь втягивается внутрь цилиндра, разбивается нижними краями лопастей и с помощью отражательного зонта снова направляется вниз к устью цилиндра и т. д. Н. Б.

60521 П. Материал, аккумулирующий тепло. Хау, Катуцкий (Heat Storage Material. Howe John P., Katucki Richard R.) [General Electric Co.]. Пат. США 2706716, 19.04.55 (англ.)

Предложен материал, состоящий в основном из $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, к которому добавляется в-во, включающее $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Cd(OH)_2$, NaOH, KOH или $Sr(OH)_2$. Это в-во добавляется к нитрату Ca в кол-ве, достаточном для насыщения при т-ре, близкой к т-ре плавления последнего. С. К.

60522 П. Теплообменник. Юэ (Heat exchanger with stremline flow.. Huet Andre). Канад. пат. 515143, 2.08.55

Теплообменник собирается из труб, снабженных продольными ребрами особой конфигурации, которые, соединяясь друг с другом, образуют каналы синусоидальной формы для протекания одной из жидкостей. Другая жидкость течет в трубках. Ю. П.

60523 П. Изготовление изоляции трубчатого электрического нагревательного элемента. Баккер (Tubular electric heating element and method of making same. Backer C. B.). Англ. пат. 710416, 9.06.54

Подлежащий изоляции трубчатый нагреватель размещается в кожухе, который затем заполняется металлич. магнием с последующей гидратацией его в автоклаве при высоких т-рах и давлении до 42 *ат*. Для ускорения гидратации давление в автоклаве повышается в течение 5 мин., уменьшается и затем повышается вновь; этот процесс повторяется 3—6 раз. Перед каждым повышением давления в автоклав добавляется свежая вода. А. Р.

60524 П. Насадка для тепловых регенераторов. Хаш (Heat regenerator packing materials. Hasche R. L.). Англ. пат. 697108, 16.09.53

Регенераторы, предназначенные для охлаждения газов перед их сжижением и разделением, нагревания воздуха перед поступлением его в топочное пространство и т. п., заполняются насадкой, отдельные элементы которой имеют форму прямоугольного параллелепипеда с канавками на его поверхности. Эти элементы устанавливаются в регенераторе таким образом, что канавки образуют систему круглых или многоугольных каналов для прохода газов. Канавки могут быть вертикальными или наклонными. Элементы изготовляются из чугуна, алюминия, меди, сплавов, плавленого глинозема или карборунда. Ю. П.

60525 П. Противоточный рекуператор. Пфлауме, Краутхакель (Gegenstromrekuperator. Pflaume F, Krauthakel Alfred). Пат. ГДР 9649, 9.04.55

Применяемые в настоящее время типы рекуператоров недостаточно используют тепло дымовых газов и поэтому имеют низкий к. п. д. Причина этого состоит

в том, что трубки металлич. рекуператоров неустойчивы к высоким т-рам дымовых газов, которые вследствие этого приходится предварительно охлаждать. Применение керамич. рекуператоров нецелесообразно, так как из-за малой теплопроводности материала приходится сильно увеличивать поверхность теплообмена, что делает рекуператоры громоздкими и значительно удорожает их изготовление. В патенте предложено применение противоточных рекуператоров, часть трубок которых выполнена из металла, а часть из керамики, причем трубки расположены в таком порядке, что горячие дымовые газы поступают сначала в керамич. часть, а затем с пониженной т-рой входят в металлич. часть, тогда как воздух предварительно подогревается в металлич. части, а затем — в керамич. Приведена схема устройства рекуператора. В. Р.

60526 П. Способ выпаривания с термокомпрессией. Сакагути (自己蒸發式濃縮罐裝置の起動法. 坂口德藏), Япон. пат. 2019, 26.3.55

Описана выпарная установка, состоящая из шести параллельно включенных агрегатов. Каждый агрегат состоит из выпарного аппарата с теплообменным устройством и компрессора с электродвигателем. В период ввода в действие агрегата компрессор отсасывает воздух из пространства над жидкостью в аппарате, сжимает его и подает в теплообменное устройство, при помощи которого нагретый воздух отдает свое тепло жидкости. Из теплообменного устройства воздух по соединительной трубе с регулирующим вентилем возвращается в пространство над жидкостью. По мере повышения т-ры жидкости все большее кол-во ее паров отсасывается вместе с воздухом в компрессор. При достижении необходимой т-ры жидкости регулирующий вентиль закрывается и открывается вентиль на трубопроводе, по которому воздух удаляется из нагревательного устройства. М. Г.

60527 П. Усовершенствования выпарных аппаратов (Perfectionnements apportés aux appareils évaporateurs de liquides) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1074346, 5.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 2, 51 (франц.)]

Жидкость стекает тонкой пленкой по внутренней стенке аппарата, обогреваемого снаружи; она распределяется по стенке с помощью щеток или других аналогичных приспособлений, укрепленных на вращающемся валу, который снабжен одним или несколькими элементами, скользящими по внутренней поверхности аппарата и имеющими проходы для продукта, стекающего по этой поверхности. Г. Р.

60528 П. Процесс вакуумной дистилляции (Procédé de distillation ou d'épuisement sous pression réduite.) [Soc. des Produits Chimiques de Clamecy]. Франц. пат. 1100006, 15.09.55 [Génie chim., 1956, **75**, № 2, 52 (франц.)]

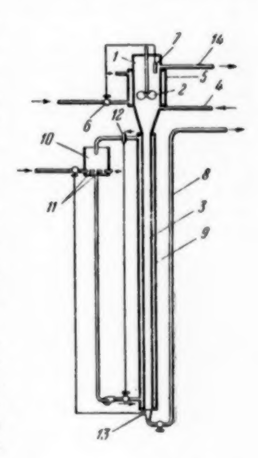
Жидкость, нагретую при атмосферном давлении, направляют в резервуар, связанный с конденсатором и вакуум-насосом, где происходит частичное ее испарение под вакуумом, сопровождающееся охлаждением. Резервуар расположен на таком уровне, что неиспаренная жидкость поступает в нагревательное устройство под действием силы тяжести. Ю. П.

60529 П. Ректификационные колонны (Fractionating columns.) [A.P.V. Co., Ltd]. Англ. пат. 718501, 17.11.54

Колонны (К) для ректификации под вакуумом целесообразно выполнять таким образом, чтобы величина скоростного напора оставалась неизменной по высоте К и равной половине критич. значения, соответствующего условиям захлебывания К. С этой целью К выполняется из нескольких секций, диаметр которых возрастает снизу вверх по К, или же К придается форма усеченного конуса с меньшим основанием, обращенным вниз. Так К, работающая при абс. давл. 50 *мм* рт. ст. наверху и 200 *мм* рт. ст. внизу, состоит из 4 секций. верхняя имеет диам. $d = 180$ *мм* и содержит $n = 7$ тарелок, две следующие имеют $d = 1650$ и 1500 *мм*, $n = 9$ и 13, а нижняя секция — $d = 1370$ *мм* и $n = 19$. Ю. П.

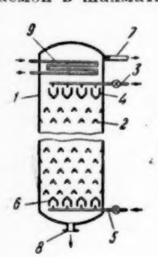
60530 П. Метод разделения смеси компонентов. Круесон, Райан (Method for the commercial rectification of a mixture of components. Crewson George G., Ryan Joseph R.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2724640, 22.11.55

Аппарат для концентрирования водн. р-ра H_2O_2 состоит из кристаллизационной камеры *1* с мешалкой *2* и соединенной с нею вертикальной полой колонны *3*. Р-р, содержащий 90% H_2O_2, вводится в *1* по линии *4*; т-ра в *1* поддерживается равной — 20°, для чего в рубашке *5* циркулирует хладоагент (обычно фреон) Поток хладоагента автоматически регулируется вентилем *6* с помощью терморегулятора *7*. В *1* происходит частичная кристаллизация р-ра, причем образующиеся кристаллы содержат 93,2% H_2O_2, а маточный р-р — 82,5% H_2O_2 (диаграмма плавкости системы H_2O — H_2O_2 приводится; см также: Giguere P. A., Maass O., Canad. Journ. Res., 1940, **18B**, 66—73). Образующиеся кристаллы тяжелее маточного р-ра: под действием силы тяжести они оседают и попадают в колонну *3*. По высоте колонны *3* создается температурный градиент: в верхнем ее сечении т-ра равна—20°, а внизу — 3°. По мере движения кристаллов вниз в *3* происходит перенос в-ва, и твердая фаза обогащается H_2O_2, содержание которой в нижнем сечении колонны достигает 99,3%; при этом маточный р-р содержит 97,8% H_2O_2. Процесс осуществляется таким образом, что в нижнем сечении колонны *3* плавятся последние кристаллы и обогащенный до 97,8% H_2O_2 р-р выводится по трубе *8*. Для поддержания указанного температурного градиента и для подвода необходимого кол-ва тепла в рубашке *9*, окружающей *3*, циркулирует теплоноситель; выйдя из *9*, он поступает в бак *10* с нагревателем *11*. Поток теплоносителя регулируется в зависимости от т-ры его на входе в *10* с помощью терморегулятора *12*, а т-ра теплоносителя поддерживается на нужном уровне терморегулятором *13*, контролирующим приток тепла в *10*. Маточный р-р из камеры *1* выводится по трубе *14*. При концентрировании бедных р-ров H_2O_2 конструкция аппарата видоизменяется, так как образующиеся кристаллы легче маточного р-ра. В этом случае кристаллизационная камера размещается внизу, а колонна — над ней. При концентрировании 20%-ного р-ра H_2O_2 осуществляют кристаллизацию при т-ре —36°, получая конц. р-р с 37,7% H_2O_2; т-ра по высоте колонны изменяется от —36° до —2° в верхнем сечении колонны, откуда выводится р-р, содержащий 3,5% H_2O_2. Приводится схема такого аппарата. Процесс может осуществляться непрерывно или периодически. Метод разделения применим к другим смесям, напр.: смесям гомологов пиридина, р-рам жирных к-т в жидких углеводородах и др. Ю. П.



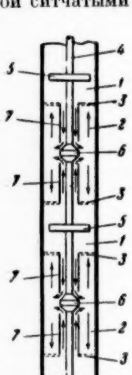
60531 П. Контактная колонна для экстракции в системе жидкость — жидкость (Contacting tower liquid—liquid extraction.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 709571, 26.05.54

Колонна *1* заполняется спец. насадкой *2*, укладываемой в шахматном порядке. Через патрубок *3* в *1* подводится тяжелая жидкость, распределяющаяся по колонне при помощи желобов *4*. Легкая жидкость вводится в *1* через патрубок *5* и распределяется в ней желобами *6*. Очищ. легкая жидкость отводится через штуцер *7*, а тяжелая — через штуцер *8*. В верхней части колонны предусмотрен змеевиковый теплообменник *9*. Колонна успешно работает при извлечении из отработанного масла (легкая жидкость) гудрона. Извлечение из масла гудрона осуществляется пропаном. С. К.



60532 П. Противоточный экстрактор. Томас, Холмс (Countercurrent extraction apparatus.) Thomas William Llewelyn, Holmes Peter Desmond) [The British Petroleum Co., Ltd]. Пат. США 2726145, 6.12.55

Колонна для противоточной экстракции в жидкой фазе состоит из чередующихся по высоте зон перемешивания *1* и отстаивания *2*, отделенных одна от другой ситчатыми тарелками *3*. По оси колонны проходит вал *4*; в зонах перемешивания *1* на валу помещены лопастные мешалки *5*, а в зонах отстаивания *2* — конусообразные элементы *6*. В центральной части тарелок *3* установлены патрубки *7*, проходящие в зону отстаивания *2*. При обработке смеси нефтяных углеводородов целесообразно, чтобы она была сплошной фазой и подавалась снизу, а р-ритель — дисперсной фазой и подавался сверху. В зону *1* через отверстия в *3* поступает легкая фаза (ЛФ) снизу и тяжёлая фаза (ТФ) сверху; в результате перемешивания образуется жидкая смесь с промежуточной плотностью, которая по патрубкам *7* поступает в зону *2*, где расслоение жидкости облегчается действием центробежных сил, развивающихся при вращательном движении жидкости, вызванном элементом *6*. ЛФ устремляется вверх, а ТФ — вниз. Это движение интенсифицируется тем, что жидкость, окружающая верхний патрубок *7*, легче жидкости в самом патрубке, которая ее вытесняет из зоны перемешивания; аналогично жидкость, окружающая нижний патрубок *7*, тяжелее жидкости в самом патрубке. При такой системе циркуляции возможность проскока жидкости, помимо предназначенных для ее движения каналов, исключается. Описана конструкция колонны и ее элементов, верхней и нижней распределительных секций. Приведены результаты сравнительных испытаний описанного экстрактора и других колонн в различных рабочих условиях. Ю. П.



60533 П. Способ регулирования направления движения возгоняемых веществ. Минами, Араяма. Иида (昇華性物質の移動方向制御方法. 南房豊, 荒山笂, 飯田素貞), [日本無線株式會社, Нихон мусэн кабусики кайся]. Япон. пат. 2764, 25.04.55

В горизонтальную кварцевую трубку с внутренним диам. 100 *мм* помещают на некотором расстоянии одна от другой две никелевые пробки диам. 97 *мм* таким образом, что между стенками трубки и пробками остается кольцевая щель шириной 1,5 *мм*. Между пробками помещают 1 *кг* очищаемого $ZrCl_4$. Часть трубки, где находится $ZrCl_4$, и одна из пробок нагреваются до 500°, а часть трубки, в которой находится другая пробка, охлаждается. Пары $ZrCl_4$ проходят сквозь щель между трубкой и первой пробкой и осаждаются в виде кристаллов на более холодных частях трубки. Пары $ZrCl_4$, поступившие в щель между трубкой и второй пробкой, осаждаются в виде кристаллов в кольцевом пространстве и предотвращают проникновение паров возгоняемого в-ва в ту часть трубки, которая находится за второй пробкой. М. Г.

60534 П. Аппарат для термодиффузии. Джонс, Мильбергер (熱擴散塔に於ける間隔體. アーサー・エル・ジョーンズ, アーネスト・シー・ミルベルガー. ザ. スタンダード・オイル・コンパニー, Япон. пат. 3521, 25.05.55

Аппарат состоит из внутренней и внешней вертикальных соосных металлич. трубок значительной длины. Внешняя трубка обогревается электрич. током, а внутренняя охлаждается. Для уменьшения толщины стенок обеих трубок и сохранения постоянной ширины кольцевой щели между ними к внешней поверхности внутренней трубки по образующей припаивают несколько кусков медной проволоки длиной ~2,5 *см*. Аналогичное устройство может быть применено в аппарате, изготовленном из стеклянных трубок, а также в аппарате с плоской щелью. М. Г.

60535 П. Регулирование циркуляции твердых частиц в зоне контакта с жидкой или газообразной фазами. Матесон (Control of solids circulation within fluid-solids contacting zones. Matheson George L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2728632, 27.12.55

Предложены усовершенствованный метод регулирования циркуляции псевдоожиженных твердых частиц, суспендированных в газе или в жидкости, и аппарат для его осуществления. Усовершенствование состоит в том, что суспензия пропускается через узкий канал или ряд каналов, наклоненных к вертикальной плоскости под углом от 1 до 30° (лучше от 1 до 15°). Описанное усовершенствование позволяет: улучшить циркуляцию твердых частиц; значительно сократить унос мелких частиц за пределы зоны контакта; регулировать размеры частиц, уносимых из зоны контакта; классифицировать твердые частицы отмучиванием путем изменения угла наклона каналов. Для осуществления метода предложено 2 типа аппаратов. В. Р.

60536 П. Подвод тепла в зону эндотермической реакции (Supplying heat to endothermic process) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 164618, 1.09.55

Запатентован метод непрерывного подвода тепла в зону эндотермич. р-ции, протекающей в присутствии псевдоожиженных контактной массы и спец. теплоносителя. Газообразные продукты р-ции удаляются из верхней части реактора, а остывший теплоноситель вместе с контактной массой движется по реактору вниз. Более легкая контактная масса подаваемым снизу воздухом отделяется от теплоносителя и подается обратно в зону р-ции. Теплоноситель, освобожденный от контактной массы, выводится из реактора, пропускается через спец. нагревательное устройство и в нагретом виде снова подается в зону р-ции сверху реактора. С. К.

60537 П. Метод фиксации продуктов, образовавшихся в результате быстро идущей реакции в газовой фазе при высокой температуре. Льюис (Quenching method for short-time, high-temperature gasphase reactions. Lewis Warren K., Jr.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723300, 8.11.55

Для осуществления эндотермич. р-ции в газовой фазе вводится горячий инертный газ, в результате смешения с которым достигается и поддерживается требующаяся т-ра. Продукты р-ции фиксируются путем введения в тонкодисперсном состоянии инертной жидкости, обладающей т-рой кипения значительно более низкой, чем т-ра р-ции: при испарении капелек этой жидкости происходит быстрое понижение т-ры, сопровождающееся торможением р-ции. Степень диспергирования жидкости (размер капелек) определяет скорость торможения р-ции. Ю. П.

60538 П. **Непрерывная обработка твердых материалов. Аллес** (Continuous treating of solids. Alles George J.) [American Viscose Corp.]. Канад. пат. 514987, 26.07.55

Аппарат для непрерывной обработки твердых материалов состоит из цилиндрич. вертикального барабана, по оси которого установлен шнек. Шаг спирали шнека неодинаковый: больший — в средней его части и меньший — по концам. Торцевые крышки барабана снабжены загрузочным и разгрузочным отверстиями. Барабан по обоим концам может заканчиваться конич. частью; шнек в этом случае также проходит по всей длине барабана, включая его конич. части, и изменение диаметра спирали шнека соответствует изменению диаметра барабана. Аппарат может быть снабжен спец. смесительным устройством, монтируемом на спирали шнека. Загрузочное и разгрузочное отверстия барабана снабжены питателями. С. К.

См. также: Общ. вопр. 59640. Процессы: гидродинамич. 57750, 57756, 58798, 59215; 59982, 60057, 60062, 60070, 60115, 60138, 60184; тепловые 57466, 58843, 58868, 59691, 60167, 60270; механич. 58869, 60135, 60244; массопередачи 58898, 58899, 59264, 59927, 59929, 59994, 59996, 60022, 60079, 60201

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

60539. **Основы автоматического регулирования процессов. Медлок** (Fundamentals of automatic process control. Medlock R. S.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 3, 157—167 (англ.)

Изложены основы теории автоматич. регулирования. Рассматриваются контур регулирования и значение отдельных его звеньев. Разбирается влияние динамич. характеристик регулируемого объекта на его регулируемость. Доказывается, что помехи и нечувствительность регулятора влияют как транспортное запаздывание. Даются рекомендации по выбору рода регулятора в зависимости от данных объекта регулирования. И. И.

60540 **Экономика автоматического регулирования процессов. Уоллис** (The economics of process control. Wallis S. W. J.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 3, 218—222; Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 2, 63—66 (англ.)

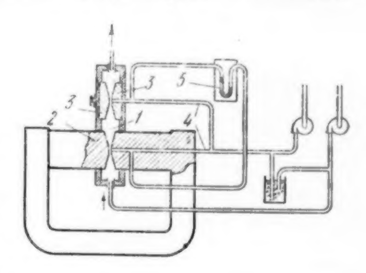
В настоящее время в английской нефтяной пром-сти капиталовложения в приборы и регуляторы составляют 5—8% от стоимости основного оборудования. Указывается, что основным источником экономии от установки автоматич. регуляторов является не уменьшение рабочей силы, а улучшение качества и кол-ва выпускаемой продукции. Увеличение выхода продукций на 0,1% может оправдать расходы на средства автоматики. Уменьшение потерь катализатора на 1% окупает стоимость энергии, потребляемой приборами и регуляторами. Приводятся данные, характеризующие стоимость приборов и расходы на их монтаж, вспомогательные устройства и эксплуатацию. Данные приведены для установки каталитич. крекинга средней мощности. Для расчетов стоимости эксплуатации приборов рекомендуется вводить условную единицу прибора, вводя соответствующие коэфф. Так, напр., за единицу принимают указывающий манометр, тогда регистрирующий расходомер следует принять за 70 единиц (коэфф. 70), регулятор расхода с регистрацией за 100 единиц и т. д. Срок амортизации приборов следует считать 10 лет. И. И.

60541. **Статистический контроль качества в химической промышленности. Уорд** (Statistical quality control in the chemical industry. Ward R. V.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 2, 29—32 (англ.)

Статистический контроль качества (СКК) может применяться в хим. пром-сти для определения правильности ведения технологич. процесса или правильности его контроля. Так, напр., при помощи СКК можно определить соответствует ли среднее качество продукта заданному стандарту. Рекомендуется устройство спец. комнаты статистич. карт, где могут быть собраны в виде диаграммы все данные процесса, что позволяет легче контролировать процесс. Основной проблемой СКК является правильный отбор пробы для анализа, необходимая частота этих анализов и место отбора, дающие наиболее правильное представление о среднем качестве материала. И. И.

60542. **Проблема регулирования качества продукции в производственных процессах. Кундт** (Meß- und regelungstechnische Probleme bei der Qualitätsregelung des Endproduktes in der Verfahrenstechnik. Kundt Werner), Chem. Technik, 1955, **7**, № 8, 473—480 (нем.)

Рассматривается автоматич. ведение процесса не за счет стабилизации переменных технологич. параметров, а по непрерывному контролю качества продукции (КП), при котором номинальное значение параметра, поддерживаемое регулятором, автоматически устанавливается прибором, определяющим КП. Рассмотрены примеры такого регулирования. В частности, описан магнитный газоанализатор (см. рис.) для определения конц-ии O_2, в котором используется эффект



«магнитного скоростного напора», заключающийся в следующем: в измерительной камере *1* находятся два магнитных полюса *2* электромагнита, отстоящие друг от друга на расстоянии 0,2—0,3 *мм*, и два полюса из немагнитного материала *3*, по форме и величине воспроизводящие магнитные. Сравнительный газ с известным содержанием O_2 проходит параллельными потоками через дюзы *4* и сверления в магнитном и немагнитном полюсах. Анализируемый газ подводится в измерительную камеру отдельным потоком. Возникающее при этом дифференциальное давление в сравнительном газе воспринимается дифманометром *5*. Установка прибора на ноль производится изменением зазора между немагнитными полюсами. Дается также принцип действия вискозиметров и газоанализаторов ИК- и УФ-поглощения. Описывается датчик для регулирования величины pH, состоящий из двух соединенных последовательно стеклянных электродов, и автоматич. рефрактометр для контроля содержания ароматич. во фракциях бензина. Разбираются примеры автоматич.

регулирования калорийности газа, давления паров в колонне дистилляции, содержания бутадиена в ректификационной колонне методом определения желаемого КП. М. Л.

60543. **Возможности производственного контроля с помощью гамма-лучей. Берна** (Les possibilités de controle en gammagraphie inductrielle. Bernas R.), Mesures et contrôle industr., 1955, **20**, № 223, 877—882 (франц.)

Обзор методов и областей применения γ-излучений в пром-сти, в частности в сварке, дефектоскопии, при монтаже и сборке конструкций, в контроле поковок. Описаны различные конструкции переносных контейнеров для γ-источников, захватов, дозиметров и других устройств. Л. Б.

60544. **Применение искусственной радиоактивности для контроля производственных процессов.** —(Applications de la radio-activité artificielle au contrôle industriel.—), Mesures et controle industr., 1955, **20**, № 223, 869—874 (франц.)

Обзор методов контроля и регулирования уровня р-ров с помощью γ-излучения и толщины материалов с помощью β-излучения. Л. Б.

60545. **Оборудование для получения изображения дефекта с помощью ультразвука — новое средство промышленного контроля. Бьюкенен, Хастингс** (Ultrasonic flawplotting equipment-a new concept for industrial inspection. Buchanan R. W., Hastings C. H.), Nondestruct. Testing, 1955, **13**, № 5, 17—25 (англ.)

Фирмой Wattertown Arsenal (США) разработан ультразвуковой дефектоскоп, позволяющий получать изображение внутренних дефектов в металлич. деталях сложной формы, а также сечений деталей, расположенных внутри машин, закрытых толстыми металлич. стенками. Дано описание дефектоскопа. В. В.

60546. **Конструкции промышленных телевизионных установок и их применение. Шпигель** (Der Aufbau von industriellen Fernsehanlagen und ihre Anwendung. Spiegel E. F.), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 4, 128—133 (нем.)

Основные трудности связаны с разработкой простых и надежных передающих установок. Приведено описание простейшей передающей схемы для дистанционного наблюдения плоских объектов, содержащей обычную электроннолучевую трубку, оптич. систему, проектирующую луч с экрана трубки на поверхность передаваемого объекта, и фотоэлемент, преобразующий отраженный от объекта свет в электрич. сигналы, а также описание и основные характеристики простой новой передающей трубки «резистрон» с полупроводниковым светочувствительным слоем. Используется внутренний фотоэффект. Применение в качестве полупроводника трисульфида сурьмы позволило создать резистрон с весьма малой инерционностью. Рассматриваются возможности применения телевидения в различных областях науки, техники, пром-сти, медицины и т. д. В. Б.

60547. **Непрерывное бесконтактное измерение веса бумажного полотна с помощью β-лучей. Эмишан** (La mesure en continu et sans contact du grammage par les jauges a rayons bêta. Oehmichen Jacques), Papier, carton et cellulose, 1955, **4**, № 5, 68—70, 73 (франц.); 74—78 (исп.); 47 (рез. англ.)

Описано устройство для непрерывного бесконтактного измерения веса квадратного метра бумажного полотна с помощью источника β-лучей, ионизационной камеры и электронного вольтметра. Использованы изотопы цезия и стронция. Достигнута точность 0,5 $г/м^2$ или 0,3% для бумаг весом >150 *г*. Облучатель в виде диска диам. 8 *см* и ионизационная камера могут перемещаться в поперечном направлении по двухъярусной консоли, что позволяет определять профиль листа. Приведены фотоснимки и эскизы датчика Л. Б.

60548. **Усовершенствования емкостного датчика давления. Сихвонен, Рассуэйлер, Уэлш, Бергстром** (Recent improvements in a capacitor type pressure transducer. Sihvonen Y. T., Rassweiler G. M., Welch A. F., Bergstrom J. W.), ISA Journal, 1955, **2**, № 11, 497—501 (англ.)

Описана усовершенствованная конструкция емкостного датчика давления и приведены результаты его испытаний. Нелинейность статич. характеристики датчика не превышает 0,63%, а у динамич. — отклонения от линейности незаметны. Воспроизводимость показаний в пределах 0,5%. Гистерезис практически отсутствует. Чувствительность определяется применяемым осциллографом. Микрофонный эффект датчика 0,48% на удар в 93 *g*. Дрейф нуля может достигать +9%, однако тщательным монтажом можно дрейф снизить до ±0,5%. Зависимость показаний от т-ры окружающей среды не превышает 0,004%/град, а смещения нуля 0,01%/град. Датчик позволяет измерять быстропеременные давления в двигателях. И. И.

60549. **Измерение расхода агрессивных жидкостей и газов. Линфорд** (Flow measurement of corrosive and similar fluids. Linford A.), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1955, **27**, № 20, 69, 71—74 (англ.), 70 (исп.)

Для измерения расхода агрессивных жидкостей рекомендуется расходомер постоянного перепада с пневматич. или электрич. передачей показаний. Указывается, что подобный прибор может быть применен для большинства «трудных для измерений» жидкостей и газов. Расходомеры переменного перепада можно применять для агрессивных сред при продувке дроссельного устройства, а в особенности импульсных линий, защитным газом или жидкостью. Продувка жидкостью возможна только для измерения расхода жидкостей, между тем как газ можно применять для измерения расходов газов и жидкостей. При измерении расхода жидкости и продувке газом требуется установка дроссельного органа на горизонтальном участке трубопровода, для исключения подъема жидкости пузырьками газа. В некоторых случаях можно рекомендовать защиту дифманометра путем его заливки разделительной жидкостью. Этот метод неприменим, если измеряемая жидкость тяжелее разделительной и в ней имеется газ. В этом случае выделяющийся газ нарушает измерение, а удаление газа затруднено. Сильно расширяет диапазон применения расходомеров переменного перепада установка датчиков с пневматич. передачей и с силовой компенсацией. Такие датчики устанавливаются в непосредственной близости к трубопроводу. Кроме того, передвижение жидкости в импульсных трубках почти отсутствует. И. И.

60550. **Измерение расхода жидкости с помощью обращенного дифференциального манометра. Урбан** (Méréní průtoku kapalín obráceným diferenčním manometrem. Urban Jiři), Chem. prumysl, 1953, **3**, № 12, 444—445 (чеш.)

Для измерения расхода жидкостей, воздействующих на ртуть в измерительных приборах, может быть применен обращенный стеклянный дифференциальный манометр с жидкостным, а лучше газовым наполнением. Расход жидкости выражается ф-лой: $Q = 0{,}000396 \cdot \alpha \cdot d^2 \cdot \sqrt{H}$ ($м^3/ч$), где α — коэфф. расхода, d — диаметр диафрагмы, H — высота раздела жидкостей в манометре в *мм*. Уд. вес измеряемой жидкости не влияет на результаты измерений Е. С.

60551. **Измерение расхода жидкостей методом смешения. Гарсия** (Measuring flows by method of

mixtures. Garcia B. Thomas), Chem. Engng, 1955, **62**, № 8, 210 (англ.)

Описан способ измерения весового расхода W_A какой-либо жидкости A с известным уд. весом γ_A путем добавления к потоку A другой жидкости B (расход W_B и уд. вес. γ_B ее известны) и измерения уд. веса γ_C смеси. W_A подсчитывается по ф-ле: $1/\gamma_C = W_A/100\gamma_A + W_B/100\gamma_B$. Описание прибора см. РЖХим, 1955, 43377. В. Н.

60552. Регулирование температуры в больших резервуарах. Прис (The temperature control of large storage tanks. Preece W. A. J.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 3, 205—209 (англ.)

Некоторые нефтепродукты обладают повышенной вязкостью при низких т-рах, и для их перекачки необходим предварительный подогрев резервуаров с такими продуктами до т-ры от 50 до 170°. Применение автоматич. регулирования т-ры позволяет сэкономить до 1000 *т* пара в год на один резервуар емкостью в 3000 *т*, что составляет около половины потребного кол-ва пара. Проведенные исследования показали, что температурный градиент практически отсутствует в горизонтальной плоскости на расстоянии больше 25—35 *мм* от стенок резервуара, а в вертикальной — более 600 *мм* от нагревательного змеевика. Этим определяется месторасположение измерительного элемента регулятора. Ввиду больших постоянных времени регулирование т-ры лучше всего производить методом открыто — закрыто, хотя в некоторых случаях для уменьшения колебаний в расходе пара применяют пропорциональное или изодромное регулирование. И. И.

60553. Печная аппаратура (уход и применение). Пакетт (Kiln instruments care and operation. Puckett John P., Jr), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 4, 84—86 (англ.)

Описание устройства радиационных и оптич. пирометров. Изложение методики измерения высоких т-р. Схемы подключения приборов для измерения т-ры в туннельных печах и для определения соотношения воздух — топливо. А. П.

60554. Механический тепломер. Василевский (Mechaniczny licznik cieplny. Wasilewski Witold), Gaz. woda, techn. sanit., 1954, **28**, № 4, 122—123 (польск.)

Описан механич. тепломер Якимова (Москва). Кол-во воды измеряется скоростным водомером с вертушкой, который связан через фрикционную регулируемую передачу со счетчиком тепла. Коэфф. фрикционной передачи механически изменяется в зависимости от разности т-р воды, поступающей к потребителю и возвращаемой. Измерение т-ры осуществляется металлич. термометрами расширения, связанными рычажной системой с фрикционной передачей счетчика. Точность измерения $\pm$ 2%. Б. К.

60555. Методы контроля и регулирования химических производств, основанные на диэлектрических измерениях. Эме (Kontroll- und Steuermethoden der chemischen Verfahrenstechnik auf der Grundlage dielektrischer Messungen. Oehme Friedrich), Chem. Technik, 1955, **7**, № 12, 704—708 (нем.)

Методы, использующие диэлектрич. свойства измеряемой жидкости — диэлектрич. проницаемость (ДП), tg угла потерь (УП) и электропроводность при высокой частоте (ЭП) — позволяют анализировать жидкости без непосредственного контакта с ними, в так называемых безэлектродных ячейках. ДП и УП могут измеряться только в ячейках емкостного типа, а ЭП также и в ячейках индуктивного типа. В ячейках емкостного типа имеет большое значение диэлектрич. проницаемость материала ячейки. Замена стекла ($\varepsilon = 5$—6) на Конденсу ($\varepsilon = 80$) в 10 раз повышает чувствительность такой ячейки. Приводится обзор возможных применений этих методов в основном для определения содержания воды в различных жидкостях (органич.). Для определения примеси воды в метаноле рекомендуется измерять УП, так как примесь 1% воды в метаноле изменяет его УП на 104%. И. И.

60556. Практические замечания об измерении pH. Манасси (Nozioni pratiche sulla misura del pH. Manassi Virgilio), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 2, 29—36 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 28021.

60557. Замечание о влиянии жидкости в каналах на величину приведенной массы подвижных частей гидравлических регуляторов. Залманзон Л. А., Автоматика и телемеханика, 1956, **17**, № 3, 274—275

Обращается внимание на возможность получения для подвижных частей гидравлич. регуляторов чрезвычайно больших значений приведенной массы. Это обусловлено силами инерции, возникающими при движении массы жидкости, находящейся в импульсных линиях регулятора, что оказывает существенное влияние на процесс регулирования. Выводятся соотношения, используемые для расчета приведенных масс жидкости, учитывающие особенности гидромеханич. устройств рассматриваемого типа. Приводится численный пример. М. Л.

60558. Электрическое исполнительное устройство с регулируемой скоростью. Авен О. И., Демиденко Е. Д., Доманицкий С. М., Круг Е. К., Автоматика и телемеханика, 1956, **17**, № 3, 238—249

Рассматривается один из возможных путей создания бесконтактных электрич. исполнительных устройств, скорость выходного вала которых в определенных пределах пропорциональна входному сигналу. Предлагается система реверсивного исполнительного устройства регулируемой скорости с трехфазным асинхронным двигателем, управляемым магнитными усилителями. Приводятся результаты эксперим. исследований макета подобного устройства и соображения по выбору отдельных элементов схемы управления. Делается вывод, что разработанная система управления трехфазным асинхронным двигателем может быть применена в качестве привода бесконтактных исполнительных устройств с регулируемой скоростью. Исследования динамич. свойств системы подтвердили правильность выбора схемы исполнительного усилителя и стабилизирующей связи. М. Л.

60559. Автоматика включения резервного турбонасоса. Коновалов Л. П., Теплоэнергетика, 1956, № 4, 57

Устройство для автоматич. включения резервного турбонасоса, установленного на линии питания котла водой, при нарушении электроснабжения собственных нужд тепловых электростанций состоит из следующих основных частей, собранных в одном блоке: парового клапана, установленного на линии подвода свежего пара к турбонасосу; гидравлич. поршневой камеры с импульсным патрубком, подсоединенным к питательной магистрали; настроечной пружины с регулировочным винтом и рычага ручного пуска, остановки и опробования. Приводится схема указанного устройства и описывается принцип его действия. Автомат включения питательного турбонасоса устанавливается на паропроводе свежего пара у самого турбонасоса. За 10-летний период эксплуатации устройство работало четко и безотказно. М. Л.

60560. Усовершенствования контрольно-измерительных приборов для нефтехимической промышленности. Марвин, Стюарт, Лансфорд, Людвиг

(Developments in instrumentation by the petrochemical industry. Marvin R. G., Stuart W. L., Lunsford G. W., Ludwig E. E.), Mech. Engng, 1956, **78**, № 2, 132—134 (англ.)

Измерение расхода газа под высоким давл. 200—630 *кГ/см²* рекомендуется производить диафрагмой, установленной вместо линзы фланцевого соединения. Отбор давления осуществляется через сверления в этих же фланцах. Хотя при этом не получается оптимальной точки отбора, однако, это наиболее конструктивное место присоединения импульсных линий. Погрешность измерения в этих условиях не превышает ±7%. Для измерения перепада давлений применяется пневматич. датчик высокого давления. Приведена технологич. схема абсорбционной холодильной системы с указанием контрольных точек. Для измерения расхода коррозионной жидкости установлен пневматич. датчик — дифманометр с разделительными мембранами. Пространство между мембранами и датчиком заполнялось этиленгликолем. Диафрагма — обычная, из коррозионностойкого материала. Погрешность измерения 1—3% И. И.

60561. **Автоматическая раздача нефти. Мейерс** (How Shell designs an automatic lease. Meyers D. C.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 24, 111—117 (англ.)

Анализ работы насосчика и раздатчика нефти показал возможность автоматизации выполняемых им операций. Изготовлена опытная установка с использованием существующих автоматич. приборов. Оборудование этой установки состоит из программного циклич. регулятора, управляемого с центрального пункта для пяти скважин; устройства автоматич. наполнения и опорожнения танков; приборов для регистрации физ. свойств сырой нефти; приборов защитной блокировки, запирающих скважину при отключении электроэнергии или при неисправности оборудования. И. И.

60562. **Контрольно-измерительные приборы териленового завода.**— (Instrumentation at the Wilton Terylene plant.—), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 368, 449—451 (англ.)

В произ-ве териленового волокна мономер нагревается в автоклаве с определенной скоростью до 275°. Нагрев производится подаваемыми в паровую рубашку автоклава парами высококипящей жидкости (ВЖ) и регулируется программным регулятором, который управляет т-рой в автоклаве путем подачи воды, охлаждающей автоклав. Кроме того, этот же регулятор управляет установкой регулятора т-ры паров ВЖ в испарителе этой жидкости. Готовый полимер подается к фильерам. Так как качество волокна сильно зависит от скорости выдавливания волокон и от т-ры, при которой производится эта операция, подача полимера производится с постоянной скоростью шестеренчатым насосом, а т-ра полимера в плавилке регулируется многоточечным регулятором, автоматически поддерживающим т-ру в нескольких плавилках. При понижении уровня ВЖ в плавилках получается значительное повышение т-ры дилатометрич. контактного термометра и это вызывает подачу сигнала. Охлажденная пряжа подвергается вытягиванию и ссучиванию на спец. обогреваемых током пластинах. Т-ра этих пластин регулируется автоматически. Для сигнализации установлено переключающее устройство на 110 точек, которое поочередно измеряет т-ру всех пластин железо-константановыми термопарами и при отклонении т-ры в какой-либо точке подает об этом сигнал. При этом переключающее устройство останавливается и стрелка этого устройства показывает, в какой точке произошло нарушение, а указывающий и сигнализирующий прибор отмечает т-ру в этой точке. После установления необходимой т-ры переключающее устройство может снова быть пущено при помощи кнопки. Каждая точка измеряется в течение 6 сек. через каждые 11 мин. Для возможности отключения термопар без подачи ложного сигнала в приборе имеется делитель, с которого снимается напряжение, равное э. д. с. термопары при рабочей т-ре. Конструкция и система автоматич. регулирования плавилок для штапельного волокна несколько отличаются от вышеописанной. И. И.

60563. **Автоматическое регулирование в бумажной промышленности. Андервуд** (Automatic control in the pulp and paper industry. Underwood N. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 3, 210—217 (англ.)

Описаны технологич. процесс произ-ва бумаги и автоматизации контроля и регулирования отдельных узлов этого процесса. Приведена схема автоматизации приготовления бисульфида Ca и варки древесины в автоклаве, где автоматически регулируются т-ра расплавленной S, уровень S перед горелкой, подача вторичного воздуха в печь (по содержанию SO_2 в печном газе), давление в баках с к-той и в башне утилизации продувочных газов, уровень в этой башне и расход пара в автоклав. Последний регулятор подает пар в автоклав по заранее установленной программе изменения т-ры в автоклаве. Измельчение древесины для произ-ва дешевых сортов бумаги производится в мельницах, где автоматически регулируются нагрузка мельницы — путем изменения оборотов мотора ленточного питателя, прижимающего бревна к жернову мельницы; т-ра бумажного сырья — путем изменения подачи воды на жернов мельницы. Нагрузка мельницы измеряется по силе тока или мощности, потребляемой мотором. По числу оборотов питателя определяется общее кол-во переработанной древесины. Вязкость пульпы измеряется капиллярным вискозиметром, в котором измеряется давление столба жидкости перед капилляром, через который протекает с постоянной скоростью исследуемая пульпа. Постоянство расхода достигается напорным бачком с переливом и диафрагмой. На бумагоделательных машинах автоматически регулируются вес единицы поверхности бумаги, число оборотов валов машины и влажность бумаги. Вес единицы поверхности бумаги измеряется радиоактивным толщиномером с Te^{204} в качестве источника β-лучей. Так как измерение толщины бумаги производится на выходе из машины, а изменение подачи сырья осуществляется перед поступлением его в машину, запаздывание системы весьма значительно и требуется сложный регулятор с ограничением скорости действия. Постоянство числа оборотов валов машины достигается автоматическим регулированием частоты электросети, питающей моторы. В качестве эталона применяется кварцевый генератор с частотой 400 *гц*. Влажность бумаги измеряется различными способами, в том числе емкостными, кондуктометрич. и т. п. И. И.

60564. **Измерительные приборы для контроля количества и качества промышленных сточных вод. Баффа** (Industrial waste instrumentation. Baffa John J.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 6, R-73, R-75 — R-76 (англ.)

Для контроля за кол-вом и качеством промышленных сточных вод, поступающих на очистные сооружения, рекомендуется применение автоматич. приборов для измерения расхода, pH, электропроводности, т-ры, мутности и окислительно-восстановительного потенциала. Для целей охраны труда желателен автоматич. газовый анализ метана и других легко воспламеняющихся и токсич. газов. Для выходящей очищ. воды необходима запись остаточного хлора и обнаружение радиоактивных в-в. Приведены схемы установок для нейтр-ции кислых вод красильных ф-к. А. Ф.

60565. Автоматическое регулирование в переработке сточных вод и отходов скотобоен. Брадни, Брагстад (Automation controls handling of sewage and abattoir wastes. Bradney Leland, Bragstad R. E.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 1, 20—22, 39 (англ.)

Приведена принципиальная технологич. схема переработки сточных вод, где автоматически регулируются: расход сточных вод, подаваемых на переработку; расход шлама на входе в сгуститель; расход шлама на входе в центрифугу; давление газа, получаемого из автоклава и используемого в качестве топлива для газовых двигателей. Для обеспечения возможности поддержания постоянства расхода сточных вод (что означает стабильность режимов всех узлов процесса) установлено хранилище, куда сбрасывается излишек вод днем и откуда забирается недостающее кол-во ночью. Все регуляторы пневматич. и управляются со щита управления. Была сделана попытка применить регуляторы прямого действия, однако от них впоследствии отказались, так как эти регуляторы требуют больших эксплуатационных расходов по сравнению с пневматич. Установка вырабатывает 1 *Мвт* электроэнергии, из которых 250 *квт* уходит на собственные нужды. Регулирование давления газа после автоклава производится изменением возбуждения мотора привода компрессора, что вызывает изменение оборотов компрессора. Кроме того, регистрируется т-ра в разных точках процесса и расход сточных вод и газа. И. И.

60566 П. Уровнемер для масла. Лори (Oil gauge. Laury Hervé). Канад. пат. 510449, 1.03.55

Поплавковый уровнемер с омич. датчиком для измерения уровня масла отличается конструкцией датчика и его связи с цилиндрич. поплавком. И. И.

60567 П. Регистратор плотности и уровня жидкости. Кангас (Fluid density and level recorder. Kangas Charles H.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2722123, 1.11.55

Прибор для измерения уровня и плотности жидкости отличается применением двух пьезометрич. трубок, одна из которых погружена в сосуд с измеряемым уровнем жидкости, а другая в спец. отсек этого сосуда. В этом отсеке при помощи перелива обеспечивается постоянство уровня жидкости. Давление обеих импульсных трубок подается ко вторичному прибору, где счетно-решающее устройство определяет по этим давлениям уровень и плотность жидкости. Последние параметры раздельно и одновременно указываются и регистрируются. И. И.

60568 П. Термопара. Поч, Льюис (Termoelement. Poch S., Lewis J. C., Jr.) [British Driver-Harris Co. Ltd]. Швед. пат. 150600, 5.07.55

Положительный термоэлектрод патентуемой термопары состоит из сплава, содержащего 10—25% Cr, остальное преимущественно Ni; а отрицательный — состоит из сплава, содержащего 2—7% Si, остальное в основном Ni. Б. К.

60569 П. Измерение радиации прозрачных тел (Radiation measurement of transparent bodies) [Leeds &, Northrup Co.]. Англ. пат. 699963, 18.11.53

Предлагается светофильтр к радиационным пирометрам для измерения т-р стекла или подобных материалов, прозрачных и имеющих малую отражательную способность в диапазоне спектра 3—8 μ. Фильтр состоит из 1 *мм*-пластинки LiF (для пропускания радиации ниже 10 μ), одна сторона которой покрывается Si или кварцевой мукой с размером частиц от 3 до 6 μ (для поглощения радиации 3—8 μ). Может быть применен дополнительный фильтр из слюды, сапфира или 8 *мм*-пластинки LiF для ограничения верхнего предела до 7 μ; указанное выше покрытие может быть нанесено на этот фильтр. Покрытие изготовляется путем взвешивания муки и силикона в метилэтилкетоне, нанесения этой взвеси на поверхность фильтра, сушки при малой скорости испарения и обжига. Уменьшением размеров частиц муки нижняя граница поглощения фильтра может быть понижена от 3,8 до 3 μ. Другая модификация фильтра состоит из CaF, покрытого тонким слоем бетонита или другой глины с размером частиц от 3 до 6 μ. Поверхность фильтра может быть полированной или обработанной песком для лучшей адгезии покрытия. И. И.

60570 П. Указатель вязкости (Viscosity meter) [Fischer and Porter Co.]. Австрал. пат. 166230, 22.12.55

Прибор состоит из вертикальной измерительной трубки, поперечное сечение которой возрастает на определенном участке от входа до выхода контролируемой жидкости Благодаря такой форме сечения поплавок, помещенный в трубке, оставляет различную кольцевую щель для прохода жидкости в зависимости от своего положения. Последовательно с трубкой соединены неподвижное сопло и регулятор давления, обеспечивающий постоянный перепад давления через сопло и постоянную скорость потока контролируемой жидкости. Л. Б.

60571 П. Клапаны, Дапкан, Уоррен (Valves. Duncan J. F., Warren D. T.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 720211, 15.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 107 (англ.)]

Патентуется конструкция диафрагмового клапана с корпусом из полиэтилена для регулирования потока коррозионной жидкости или газа (напр., газообразного HF). М. Г.

60572 П. Автоматический вентиль для пробоотборника. Цафке (Automatisches Ventil fur Probenehmer Zaffke Karl). Пат. ГДР 9362, 22.03.55

Патентуется конструкция спец. вентиля для отбора пробы из цистерн. М. Л.

См. также: Контроль состава 58587, 58907, 60582. Контроль общетехнич. параметров 58813, 58837, 58845, 59145, 59839, 60380

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

60573. Гигиена и безопасность в связи с близостью промышленных предприятий. Классификация производств. Кевовилле (L'hygiène et la sécurité du voisinage industriel. Lesétablissements classés. Quevauviller André), Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 1002—1010 (франц.)

Французские нормы санитарно-защитных зон для различных произ-в, принятые 20 мая 1953 г., считаются недостаточными. В постановлении от 26 июля 1954 г. уточняются размеры этих зон. Рекомендуются мероприятия для защиты от пожаров, взрывов, шумов, пылеобразования и др. С. Я.

60574. Пути улучшения техники безопасности на предприятиях спиртовой промышленности. Гогиташвили Г. Г., Спирт. пром-сть, 1954, № 2, 21—22

Перечислены наиболее опасные участки работы в цехах предприятий спиртовой пром-сти; рекомендованы мероприятия по улучшению охраны труда. И. Л.

60575. Измерение концентрации окиси углерода в атмосфере с помощью детектора конструкции Научно-исследовательского института угля при сниженном, давлении воздуха. Копецкий (Měření koncentrace kysličniku uhelnatého v ovzduši detektorem ÚVVU za sniženého tlaku vzduchu Kopecký Miloš), Vojenské zdravotn. listy, 1955, **24**, № 6, 251—253 (чеш.; рез. русс.)

Описывается прибор для определения CO в атмосфере, сконструированный по принципу прибора Национального бюро стандартов США. Воздух протягивается через индикаторную трубку с сернокислым палладием, окраска которого изменяется в зависимости от конц-ии CO. При определении CO в кабинах самолетов прибор дает заниженные результаты в зависимости от высоты полета. Приводится таблица поправок. И. С.

60576. Опасность для здоровья от золы получаемой при сжигании нефти, содержащей ванадий. Мак-Терк, Херс, Эккардт (Health hazards of vanadium-containing residual oil ash McTurk L. C., Hirs C. H. W., Eckardt R. E.), Industr. Med. and Surg., 1956, **25**, № 1, 29—36 (англ.)

Обзор. Отмечается значительное содержание солей и окислов V (особенно V_2O_5) в золе топок паровых котлов после сжигания нефти (до 82% в пересчете на V_2O_5 в зависимости от месторождения). Подробно описана клинич. картина острого и хронич. отравления ванадиевой пылью (средняя конц-ия 99,6 *мг/м*³), а также ее действие на кожу рабочих при очистке паровых котлов. Приведены данные эксперим. исследования токсичности V_2O_5 при внутрижелудочном и ингаляционном воздействии (клинич. картина, патоморфология, распределение, выведение и др.). Смертельная доза для кроликов при ингаляционном воздействии пыли V_2O_5—0,205 *мг/л*. Для установления ванадиевой интоксикации рекомендуется определять присутствие V в моче и содержание цистина в ногтях и волосах. Для лечения отравления применяют: 2,3-димеркапто-1-пропанол, аскорбиновую к-ту и др. Меры профилактики: защитная одежда, респираторы, распыление воды, периодич. медицинские осмотры 2 раза в год (рентгеноскопия грудной клетки, анализ крови). Предельно допустимая конц-ия ванадиевой пыли <1 *мг/м*³ (по V_2O_5). Библ. 19 назв. Г. Д.

60577. Отравление ванадием при ремонте газовых турбин. Браун (Vanadium poisoning from gas turbines. Browne R. C.), Brit. J. Industr. Med., 1955, **12**, № 1, 57—59 (англ.)

Описаны 12 случаев отравления ванадием рабочих, ремонтировавших теплообменники газовых турбин. Отравления объясняются вдыханием пыли, содержащей V_2O_5, которая отложилась на внешних стенках труб из отработанных газов. Описаны меры профилактики. Кроме того, указывается, что комплексные соединения V, присутствующие во всех природных топочных маслах, после их окисления образуют с влагой вредные кислотные р-ры, корродирующие лопасти турбин. Приводятся методы, способствующие предотвращению коррозии. В. Т.

60578. Исследование отравлений свинцом в промышленности. IV. О содержании свинца в здоровом организме городского населения Японии. Часть 2. Содержание свинца в моче и кале. Такада (工業鉛中毒に關する研究.4 都市在住健康日本人の體内鉛分布狀態について.2.尿と糞便中の鉛量について.高田勇), 醫學と生物學, Игаку то сэйбуцугаку, Med. and Biol., 1953, **28**, № 2, 74—76 (япон.)

Часть 1 см. РЖХим, 1954, 44225.

60579. Безопасные методы производства ртутьорганических соединений. Кейденхед (Organic mercurials can be safely produced. Cadenhead A. F. G.), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 4, 62 (англ.)

60580. Замечания на статью В. М. Ретнева «К вопросу об ограничении содержания ароматических углеводородов в уайт-спирите». Каминский О. Г., Гигиена и санитария, 1955, № 8, 53

Указывается на неточность применявшейся методики, так как суммарные кол-ва углеводородов (до 0,3 *мг/л*) в воздухе рабочей зоны в анализах В. М. Ретнева оказались меньшими, чем кол-ва только одного ксилола (до 1 *мг/л*). См. РЖХим, 1956, 31549. И. С.

60581. Замечания к статье В. М. Ретнева «К вопросу об ограничении содержания ароматических углеводородов в уайт-спирите». Запалкевич И. Ф., Гигиена и санитария, 1955. № 9, 54—55

Автор не согласен с предположениями В. М Ретнева, что только «имеющиеся (до 16%) в составе уайт-спирита ароматич. углеводороды (АУ) явились причиной неблагоприятного влияния на рабочих», так как при окраске вагонов применяются различные смеси р-рителей с содержанием АУ до 50% и более. Предлагается ввести новые стандарты для р-рителей с максим. ограничением кол-ва АУ и с точным указанием условий их применения. См. РЖХим, 1956, 31549. И. С.

60582. Индикатор углеводородов, снабженный сигнальным устройством. Моникар (Etude d'un détecteur d'hydrocarbures avec avertisseur de danger. Monicard R.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1953, **8**, № 12, 555—560 (франц.: рез. англ.)

Описан стационарный индикатор, применяемый для определения содержания различных газообразных углеводородов в воздухе, в частности на стенде для испытания двигателей, работающих на легколетучем топливе, пары которого с воздухом дают взрывчатую смесь. Индикатор можно устанавливать также на насосных станциях, у цистерн, на нефтеперегонных и газовых з-дах, танкерах и на всех участках, где может иметь место утечка легковоспламеняемых газов. М. Ф.

60583. Опыт борьбы с цианозом на заводе. Легкий (Zkušenosti se závodní ochranou proti cyanose. Lehký Bořivoj), Chem. prumysl, 1955, **5**, № 6, 259—261 (чеш.)

Приводится краткий обзор нитро- и аминосоединений ароматич. ряда, вызывающих цианоз вследствие образования метагемоглобина. Описана картина острого и хронич. отравления этими в-вами, меры профилактики. Подчеркивается роль производственного обучения и инструктирования рабочих, значение периодич. врачебных осмотров, запрещения употребления алкоголя и пр. Женщины, лица до 18 лет и альбиносы к работе с указанными ядами не должны допускаться. Библ. 13 назв. З. Б.

60584. Значение ядер конденсации в гигиеническом исследовании. Эффенбергер (Die Bedeutung der Kondensationskerne in der hygienischen Forschung. Effenberger Ernst), Geofis. pura e appl., 1955, **31**, № 2, 197—202 (нем.; рез. англ.)

Число ядер конденсации (ЯК) паров воды в атмосфере определяется кол-вом взвешенных в воздухе частиц размером 10^{-1}—$10^{-2,5}$ μ. Было установлено, что содержание аэрозоля никотина в воздухе при курении табака пропорционально числу ЯК. Это позволило сложное определение никотина и табачной смолы заменить определением числа ЯК по счетчику Шольца. Слабое загрязнение атмосферы табачным дымом соответствовало наличию <100 тыс. ЯК в 1 *мл* воздуха, умеренное—100—250 тыс., сильное 250—500 тыс., очень сильное >500 тыс.; параллельное хим. определение обнаружило соответственно <20, 20—50, 50—80, >80 *мг/м*³ никотина. Предложены следующие предельно

допустимые кол-ва ЯК в воздухе: в больших промышленных городах 80—100 тыс. в 1 *мл*; в жилых помещениях 10—20 тыс в 1 *мл*. Методика подсчета ЯК должна быть строго стандартизирована Н. С.

60585. **Токсикология синтетических смол. Вильсон, Мак-Кормик** (Plastics — the toxicology of synthetic resins. Wilson Rex. H., McCormick William E.), Industr. Med. and Surg., 1955, **24**, № 11, 491—496 (англ.)

Обзор. Описано промышленное применение, токсичность (особенно влияние на кожу) и меры безопасности при произ-ве и обработке различных синтетич. смол: акриловой. алкидной, мочевино-меламино-формальдегидной. кумарон-инденовой, полиэфирной, полиэтиленовой, смол на основе целлюлозы и др. Библ. 78 назв. А. Д.

60586. **Загрязнение воздуха. Риган** (Air pollution. Regan C. J.), Chemistry and Industry, 1953, Nov., № 47, 1238—1244 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 15626.

60587. **Пневматический защитный костюм. Фэр** (The windscale pressurised suit. Fair D. R. R.), Rubber and Plast., Age, 1954, **35**, № 12, 589, **591** (англ.)

Приведены требования к конструкции и материалам для изготовления защитных костюмов для работы с радиоактивными в-вами. Описаны отдельные части костюма и условия его вентиляции. Б. Т.

60588. **Синовит полировщиков стекла. Маршан, Мамбре** (La synovite des polisseurs de verre. Marchand M., Membrey J.), Arch. malad. profess., 1954, **15**, № 6, 524—525 (франц.)

Синовит полировщиков стекла объясняется инфекцией, связанной с микротравмами, возникающими вследствие трения предплечья о доску при работе с пастой, содержащей диатомовую землю, пемзу, кремнезем и олово. В качестве полумеры (в ожидании радикального изменения технологии) рекомендуется вводить антисептики в состав пасты и в воду для мытья досок. Н. С.

60589. **Оценка запахов. Бирдсли, Кротингер** (Evaluation of odors. Beardsley C. W., Krotinger N. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 2, 157—160 (англ.)

В отличие от других показателей, запахи не могут быть определены с помощью измерительных приборов и для их оценки приходится пользоваться органами обоняния. Для оценки запахов газов, образующихся на канализационных очистных сооружениях в Лос-Анжелосе, применяется следующий метод. Проба газа отбирается в пластмассовый мешок, в котором она отвозится за пределы станции, где и производится оценка запаха группой из 6 оценщиков, каждый из которых определяет запах самостоятельно, для чего из мешка выпускают ~1 *л* газа. Мнения оценщиков обобщаются. В качестве оценщиков нельзя приглашать работников канализационных сооружений, так как чувство обоняния у них притуплено. Г. К.

60590. **Каталитическое окисление паров растворителей.**—(Catalytic oven system efficiently solves fume problem.—), Industr, Heat., 1955, **22**, № 10, 2095—2096, 2098, 2100 (англ.)

Дано описание схемы процесса каталитич. окисления паров р-рителей, выделяющихся при сушке воздухом в конвейерной туннельной сушилке свежеокрашенных изделий. В сушилке испаряется 45—136 *л/час* органического р-рителя при т-ре сушки 82,5°. Паровоздушная смесь поступает в каталитич. печь с платиновым катализатором, над которым при средней т-ре 370° происходит беспламенное окисление паров р-рителя. Выделившееся при окислении тепло используется для подогрева (в теплообменнике) паро-воздушной смеси, поступающей в каталитич. печь и сушки изделий, для чего продукты сгорания частично смешиваются со свежим воздухом, направляемым в сушилку. Ю. С.

60591. **Новый фильтрующий прибор для отбора проб пыли. Иноя** (濾過式粉塵重量濃度計の試作と實驗. 井伊谷鋼一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 7, 356—361 (япон.; рез. англ.)

Описан видоизмененный английский прибор для отбора проб пыли шахтного типа, представляющий собой патрон из фильтровальной бумаги диам. 36 *мм* и длиной 120 *мм*, помещенный в цилиндрич. кожух. Приведены результаты испытания прибора при различных условиях. Ю. Д.

60592. **Надежность счета частиц пыли. Чапман, Руф** (Dust counting reliability. Chapman Harlow M., Ruhf Russell C.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, **16**, № 3, 201—209 (англ.)

Исследована с помощью статистич. методов достоверность способа микроскопич. или микропроекционного счета числа частиц пыли, принятого в практике промышленной гигиены для оценки запыленности воздуха. Рассмотрена теория счета частиц, а также источники ошибок. Охарактеризованы аппаратура и методика отбора проб воздуха, равномерность и достаточное разбавление приготовляемой суспензии пыли. Рекомендованы процедуры счета частиц. Найдено, что надежность счета зависит от общего числа сосчитанных частиц, и если это число составляет 500—750, возможная погрешность $\leqslant$7—9%. Ю. С.

60593. **Металлы с точки зрения пожарной безопасности. Пильц** (Kovy s hlediska požární bezpe nosti. Pilz Miloslav), Hutnik (Praha), 1955, **5**, № 4, 106—108 (чеш.)

Описаны условия воспламенения металлов. К особенно огнеопасным отнесены Al, Mg, электрон (сплав Mg, Al, Zn и Mn) в форме порошков и проволоки, а также Na и K. Негорючими металлами являются Ni, Mn, Cr, Pb, Pt, Ag, Au (однако амальгамы их огнеопасны). Приведены правила хранения горючих и взрывоопасных металлов. И. С.

60594. **Противопожарная профилактика в производстве синтетического каучука.**—(Profilaktyka przeciwpożarowa w produkcji kauczuku syntetycznego ze spirytusu.—), Przegl. Pożarn., 1956, **35**, № 1, 27—33 (польск.)

Описан технологич. процесс получения синтетич. каучука из спирта, выделены стадии, опасные в пожарном отношении, и даны рекомендации по противопожарным мероприятиям. Пожары и взрывы могут возникать в цехе выпаривания во время очистки аппаратов от альдегидной смолы, в контактном цехе при регенерировании контактов. Наиболее пожароопасным является цех полимеризации вследствие работ с металлич. Na, K, маслами, керосином и парафином при повышенных т-рах (60—65°) и давлениях (до 9 *ат*). Рекомендуется продувка аппаратов и трубопроводов водяным паром, механич. очистка их с помощью инструментов из цветных металлов и замена горючих катализаторов менее горючими. С. Я.

60595. **Применение газа в энергетике и повышение техники безопасности при эксплуатации газовых топок. Бобаль** (Vyvoi použiti plynu v energetice a zvýšení provozní bezpečnosti plynových topeništ. Bobal L.), Energetika (Praha), 1953, **3**, № 4, 1—16 (чеш.)

Даны теоретич. основы процесса горения газообразного топлива. Указаны преимущества применения газа в качестве топлива по сравнению с углем. Описана техника безопасности при работе с газовым топливом, приведены примеры несчастных случаев и рассмотрены их причины. Даны схемы приспособлений для предотвращения возможных взрывов, напр., основанные на принципе электрич. блокировки, обеспечивающей взрывобезопасность даже при скоростях смешения газа с воз-

духом 1000—2000 *м/сек*. Описаны типы газовых топок и сигнальных устройств. С. Я.

60596. **Электростатические заряды и заряды, вызываемые катализом, как причина пожаров в производстве лаков.** Клозе (Elektrostatische und katalytische Aufladungen als Ursache von Brandgefahren in Lackierbetrieben. Klose R.), Feingerätetechnik, 1954, **3**, № 4, 180—183 (нем.)

Указывается, что причинами пожаров в произ-ве лаков являются: 1) взрывоопасность паров, р-рителей лаков, разбавителей и других в-в; для удаления паров необходимо снабжать цеха мощными вентиляционными установками; 2) образование искр при работе машин, в частности, работающих по методу пульверизации; для устранения этого источника пожара необходимо все части искрящей установки изготовлять из цветных металлов или пластмасс; 3) возникновение электростатич. зарядов, что сопровождается при достижении определенного напряжения также возникновением искр. В частности, такие заряды могут возникать при пульверизации лаков. Для устранения последних необходимо надежное заземление всей установки. При совместной переработке нитролаков и искусств. смол электрич. заряды могут возникать в результате каталитич. р ций. М. Ф.

60597. **Механизм возникновения статических электрических зарядов при движении безво ных горючих растворителей. Опасность зарядов и средства их устранения.** Лекусте (Mécanisme de la production de charges électriques statiques dans la manipulation de solvants anhydres inflammables. Dangers présentés par ces charges et moyens propres à les résorber. Lecoustey Maurice), Inds parfum., 1954, **9**, № 6, 202—206 (франц.)

См. РЖХим, 1953, 4171.

60598. **Аппараты для тушения горючих жидких и полутвердых веществ.** Шульце-Манитус (Feuerlösch-Apparate fur brennbare flüssige und halbfeste Stoffe. Schulze-Manitus), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1953, **79**, № 24, 633—634; № 25, 656—658 (нем.)

Описаны портативные огнетушители, стационарные огнетушительные установки и различные системы спринклерных установок и устройств. М. Ф.

60599. **Технические проблемы в области промышленного использования озона.** Ханн (Engineering problems in the utilization of tonnage ozone. Hann Victor A.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 11, 523—527 (англ.)

Получению и использованию озона (в качестве окислителя и катализатора) в промышленных масштабах препятствует высокая его стоимость, связанная с непроизводительным расходом O_2 и опасность взрывов озоно-кислородных смесей (ОКС). Предложенная схема получения озона предусматривает полное использование O_2, для чего ОКС (содержащая 2% озона) направляется из озонатора в реактор, где озон используется по назначению, а O_2 снова направляется в озонатор. Содержание примесей органич. в-в в ОКС не должно превышать 1 *мл/м*^{3}, что достигается каталитич. окислением примесей. Возможность отложения примесей на стенках аппаратуры и трубопроводов создает угрозу воспламенения, взрыва и детонации. Скорость распространения взрывной волны в зависимости от объема аппаратуры, а также нарастание давления при взрыве и детонации представлены в форме кривых. Для устранения опасности предложен способ и устройство для обнаружения и подавления воспламенения. Рассмотрена детонационная активность некоторых озонидов, а также меры к ее предупреждению. Отмечается токсичность озона, пороговая конц-ия которого в воздухе составляет 1 *мл/м*^{3} при продолжительном воздействии. Н. К.

60600. **Основные положения техники безопасности для заводов и складов взрывчатых веществ и снарядов.** Медар (Les aspects généraux de la sécurité dans les fabriques et dans les parcs de stockage de substances explosives et de munitions. Médard Louis), Mém. artill. franc., 1955, **29**, № 3, 669—688 (франц.)

Изложены принципы техники безопасности произ-ва и хранения взрывчатых в-в (ВВ). Даны перечень мер предупреждения и защиты от последствий взрывов и характеристика применяемых устройств. Рассмотрены причины взрывов и воспламенения ВВ и указаны необходимые требования к некоторым компонентам ВВ (глицерин, пикриновая к-та и др.). С. Я.

60601. **Кондиционирование воздуха в СССР.** Страх (Klimatisace vzduchu v SSSR. Strach J.), Chem. prumysl, 1954, **4**, № 4, 157—158 (чеш.)

Краткий обзор опыта кондиционирования воздуха на предприятиях СССР и работ советских авторов в указанной области. Е. С.

60602. **Аппарат для получения воздуха с регулируемой влажностью.** Стафсинг (Apparatur för framställning av vattenånga-luftblandningar med bestämd relativ fuktighet. Stafsing Björn-Ivar), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 10, 392—394 (швед.; рез. англ.)

Рекомендован аппарат для увлажнения воздуха в кол-ве 0,5—1 *л/мин* с регулируемой относительной влажностью (G) 30—95% при т-рах 30—100°. Аппарат состоит из термостатированных камер, внутри которых помещены сатураторы и подогреватели. В насыщается влагой при т-ре t_1 и поступает в сосуд с t_2 немного меньшей t_1, где происходит частичная конденсация водяных паров, что является показателем полноты насыщения. Насыщ. воздух подогревается до требуемой т-ры $t_3 > t_2$, причем G при t_3 определяется расчетом на основании известного влагосодержания воздуха в состоянии насыщения при t_2. Дана схема аппарата. Б. Т.

60603. **Элементы конструкции и эксплуатация сдвоенных воздуховодов.** Шаталов (Elements of dual-duct design and performance. Shataloff N. S.), Heat., Piping and Air Condit., 1955, **27**, № 9, 143—150 (англ.)

Назначение двойных воздуховодов (ДВ) при кондиционировании воздуха пом щений состоит в гибком температурном режиме для нескольких независимых зон питаемых от общей системы. Заданный режим осуществляется подводом двух потоков воздуха с разными уровнями т-ры к узлам смешения; пропорционирование холодного и теплого воздуха контролируется термостатом. Температурный уровень любой зоны устанавливается по желанию и независимо от состояния соседних зон. Дано описание системы ДВ и методов оценки большого числа переменных факторов, воздействующих на функционирование ДВ. Приведены основные расчетные ур-ния и их спец. формы для различных воздушных циклов, а также психрометрич. карты и графики. Ю. С.

60604. **Безводные очистители кожи.** Бич (Waterless skin cleansers. Beach Willis J.), Safety Mainten. and Prod., 1955, **110**, № 6, 50—51 (англ.)

Излагается история применения различных органич. р-рителей (Р) для очистки кожи рук и гигиенич. требования к этим Р. Наилучшими Р считают насыщ. углеводороды с длинной цепью, не содержащие в себе вредных примесей и почти не раздражающие кожу. Г. Д.

60605. **Практические результаты дезинфекции пористых поверхностей.** Стедман, Кравиц, Белл (Practical results of the disinfection of porous surfaces. Stedman R. L., Kravitz E., Bell H.), Mod. Sanit. 1955, **7**, № 6, 25, 48—50 (англ.)

Смесь микроорганизмов после посева на поверхность исследуемого пористого (асфальт, линолеум) и непористого (нержавеющая сталь) материала в присутствии или отсутствии сыворотки просушивалась, образовавшаяся пленка подвергалась дезинфекции при определенном соотношении объема дезинфицирующего в-ва (главным образом фенолов) к площади поверхности. Оставшиеся живые микроорганизмы выделялись, подсчитывался процент снижения их кол-ва, предел которого был принят за 99,99% для бактериальных клеток и за 99,9 % для спор плесени. Установлено, что для достижения указанного предела на пористой поверхности требуются в 2—20 раз и более высокие конц-ии, чем на непористой. Приведены соотношения между физ.-хим. свойствами дезинфицирующих в-в и их активностью на пористой поверхности. Б. Т.

60606 К. Промышленная токсикология. Палюх (Toksykologia przemysłowa. Paluch E. Warszawa PWT, 1954, 380 s., il., 47 zł.) (польск.)

60607 К. Памятка по предупреждению несчастных случаев при работе в химико-аналитических лабораториях. Сост. **Титов В. И.** М., Госгеолтехиздат, 1955, 64, стр., 1 р. 10 к.

60608 Д. Санитарно-гигиеническая характеристика технологического процесса получения чистых соединений сурьмы и некоторые данные о токсичности их. Потеряева Г. Е. Автореф. дисс. канд. мед. н., Одесск. мед. ин-т, Одесса, 1956

См. также: Отравления и борьба с ними 59030, 59044, 59115, 59580, 59581, 59585; 17805 Бх, 17806 Бх. Борьба с запыленностью 60514. Пожары и взрывы 59650

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Успехи ядерной энергетики. Серия III. Химические процессы. Том 1. Ред. Брус, Флетчер, Хайман, Кац (Progress in nuclear energy. Series III. Process chemistry. Vol. I. Eds Bruce F. R., Fletcher J. M., Hyman H. H., Katz J. J., London, Pergamon Press Ltd, 1956, 407 pp., ill., 87 sh.) (англ.)

Сборник статей (36), посвященных химическим методам и процессам, применяемым в работах по использованию атомной энергии. Наряду с материалами, изложенными в докладах на Женевской конференции, сборник содержит также не опубликованные ранее материалы. Статьи сгруппированы в следующие разделы:

1. Экстракция урана и тория.
2. Радиохимические процессы разделения; общие вопросы.
3. Растворение ядерного горючего.
4. Химические основы радиохимических процессов экстракции растворителями.
5. Радиохимические процессы разделения с участием водной фазы.
6. Выделение урана путем возгонки шестифтористого урана.
7. Пирометаллургические процессы.
8. Получение изотопов и переработка продуктов деления. В. Л.

Успехи ядерной энергетики. Серия IV. Технология, процессы, аппараты. Том 1. Ред. Херст, Мак-Лейн (Progress in nuclear energy. Series IV. Technology and engineering. Vol. 1. Eds Hurst R., McLain S., London, Pergamon Press Ltd., 1956, 420 pp., ill., 84 sh. (англ.)

Сборник статей по вопросам технологии, процессов и аппаратов, связанным с проблемой использования атомной энергии.

Переработка тяжелой воды — статьи: Бенедикт, Обзор методов получения тяжелой воды; Берчи, Кун, Конечное концентрирование тяжелой воды ректификацией.

Производство графита и окиси бериллия — статьи: Керри, Хамистер, Мак-Ферсон, Производство и свойства графита для реакторов; Лежандр, Монде, Аррагон, Корнюо, Герон, Херинг, Производство графита для реакторов во Франции; Хаттер, Пингвард, Производство чистой окиси бериллия; Меерсон, Технология производства чистой окиси бериллия для ядерных реакторов.

Использование жидких металлов, теплопередача, в частности теплопередача от расплавленных металлов — статьи: Бауэр, Транспортировка и перемещение жидкого металла; Трокки, Бруггеман, Кривер, Натрий и натриево-калиевый сплав для охлаждения реакторов и получения пара Барнс, Перекачивание жидких металлов; Форд, Механические насосы для холодильных агентов энергетического реактора; Робертс, Теплоотдача при кипении; Ивон, Теплоотдача от сжатого газа в реакторе Саклея; Михеев, Баум, Воскресенский, Фединский, Теплоотдача от расплавленных металлов; Холл, Теплоотдача от жидкого металла; Лайон, Расчет теплоотдачи от жидкого металла; Бусхотен, О возможности улучшения теплоотдачи между контактирующими поверхностями урана и алюминия.

Эксплуатация реакторов.

Коррозия — статьи: Дрейли, Коррозия алюминия; Томас, Водная коррозия циркония и его сплавов при повышенных температурах; Эпстейн, Коррозия жидкими металлами. В. К.

Изменения состояния. Физико-математическая трактовка. Темперли (Changes of state. A mathematical-physical assessment. Temperley H. N.V., London, Cleaver-Hume Press Ltd., 1956, 324 pp. ill., 50 sh.) (англ.)

Критический обзор работ, которые автор считает основными для рассматриваемых вопросов.

Книга разбита на 10 глав:

1. Историческое введение.
2. Классификация изменений состояния.
3. Некоторые общие теоретические вопросы.
4. Испарение и ожижение.
5. Плавление и затвердевание.
6. Растворы. Упорядоченность и неупорядоченность в сплавах, адсорбция, смежные вопросы.

7. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм.
8. Ферроэлектричество и аномалии типа λ-точки в твердых веществах.
9. Сверхпроводимость.
10. Переход в жидком гелии.

В конце каждой главы приведена библиография обзорных работ и книг. В. С.

Микрокалориметрия. Применения в физической химии и биологии. Кальве, Пра (Microcalorimétrie. Applications physiochimiques et biologiques. Calvet E., Prat H. Paris, Masson et Cie, 1956, 396 pp., ill., 5200 fr.) (франц.)

Книга посвящена описанию разработанных авторами приемов для надежного и точного измерения теплоты медленно текущих процессов (точность порядка $1 \cdot 10^{-6}$ ватта). Эти методы являются существенным шагом в развитии экспериментальной термохимии.

Книга состоит из трех частей. Первая часть включает 12 глав и содержит описание метода и аппаратуры. Во второй части, состоящей из 9 глав, излагаются приемы и результаты измерения теплот растворения, смешения и разведения; теплоты образования гелей; теплот этерификации и гидролиза; теплот адсорбции и смачивания и др. Описывается применение метода для кинетических измерений. Третья часть посвящена приложению метода при биологических исследованиях. Описываются результаты: определения теплоты, выделяющейся при прорастании семян, а также выделяемой насекомыми, моллюсками и др., исследования влияния антибиотиков на выделение тепла бактериями.

Книга снабжена общей библиографией (177 назв.) авторским и предметным указателями. В. С.

Шерстяной воск. Химия и технология. Трутер (Wool wax. Chemistry and technology. Truter E. Vernon London, Cleaver-Hume Press Ltd., 1956, 368 pp., ill., 60 sh.) (англ.)

Обширная монография (авторский указатель содержит около 600 имен), посвященная продуктам, получаемым при промывке шерсти — ланолину и жиропоту. Описано их нахождение, освещены принципы и методы извлечения, очистка и химическая обработка, химическое строение, извлечение важных в биохимическом отношении компонентов, области применения. Химия ланолина представляет интерес для исследователей в области липидов, стероидов, тритерпенов, эмульсий, а также для работников фармацевтической промышленности. Н. Л.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

I

J

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *А. И. Рунова*

Подп. к печати 30/XI 1956 г. Формат бум. 84×108¹/₁₆ Бум. л. 15⁷/₈ Печ. л. 52.07
Уч.-изд. л. 89,2 Тираж 4875 экз. Зак. 738

2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 р. 50 к.

Printed in the USSR